

50280

50280- / 227

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

SERIES

TOMUS XXIII

FASCICULUS 1

AUSHAF 23 (1) 1—208 (1977)

HU ISSN 0001—6721



1977 OKT 8



SZEGED, HUNGARIA
1977



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIII

FASCICULUS 1

AUSHAF 23 (1) 1—208 (1977)

HU ISSN 0001—6721

SZEGED, HUNGARIA

1977

Adiuvantibus

M. BARTÓK, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, F. GILDE, P. HUNH .
I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis
de Attila József nomine

Editionem curant

J. ANDOR, L. BALÁSPIRI, I. BÁRDI, G. BERNÁTH, E. BOGA,
B. NÉMET, J. SCHNEIDER et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., GILDE F., HUNH P.,
KETSKEMÉTY I., MÁRTA F., SZALAY L. ÉS SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
Szeged, Aradi vértanúk tere 1.

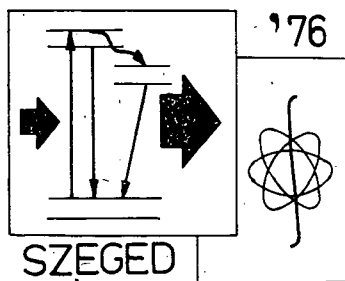
Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., BALÁSPIRI L., BÁRDI I., BERNÁTH G., BOGA E.,
NÉMET B., SCHNEIDER J. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

II CONFERENCE ON LUMINESCENCE



PROGRAM

24. August 1976

Opening of the Conference

10.00—10.40 Speakers:

Prof. *I. Ketskeméty*, Chairman of the Conference

Academician *I. Kovács*, President of the Spectroscopical Committee of the Hungarian Academy of Sciences

Dr. *M. Tamasi*, Member of the Party Committee of the Csongrád County

Prof. *K. Tandori*, Dean of the Faculty of Sciences, Attila József University

Prof. *K. Kovács*, President of the Organization of the Natural Sciences in Szeged

First Session of the Conference

Chairman: *M. D. Galanin*

11.00—12.00 *C. Bojarski*:

Migration of the Excitation Energy in Luminescent Media

Second Session of the Conference

Chairman: *C. Bojarski*

14.00—14.30 *G. P. Gurinovitch*: Energetics of Association of Chlorophyll Pigments (article has not been sent in)

14.30—15.30 *M. Hauser, R. Frey, U. K. A. Klein, U. Gösele*:
Time Dependence of Long- Range Energy Transfer

Third Session of the Conference

Chairman: *G. P. Gurinovitch*

16.00—17.30 *D. Leupold, S. Mory, P. Hoffmann*:
Nonlinear Absorption of Chlorophyll-a

16.30—17.00 *Zs. Bor*:
Peculiarity of Lasing and Amplified Spontaneous Emission of Organic Dyes Excited by High-Power Nitrogen Laser

17.00—17.30 *A. Bacinski, A. Kossakowski, T. Marszalek*:
Dye Laser as a Six-Level System

18.00—19.00 Reception

25. August 1976

Fourth Session of the Conference

Chairman: *I. Kovács*

- 9.00—10.00 *Govindjee:*
Chlorophyll a Fluorescence as a Probe for Locating the Site of Bicarbonate Action in Photosystem II of Photosynthesis
- 10.00—10.30 *D. Frackowiak:*
Energy Migration in Photosynthetic Units
(article has not been sent in)

Fifth Session of the Conference

Chairman: *T. Marszalek*

- 11.00—11.15 *V. B. Shilov:*
Study of Picosecond Relaxation Processes by Nanosecond Pulses
- 11.15—11.30 *L. Vize, F. Pintér, L. Gáti:*
On the Divergence of the Radiation of a Pulsed Dye Laser
- 11.30—11.45 *G. A. Abakumov, S. A. Vorobev, L. S. Podolskaya, B. I. Polyakov, A. P. Simonov, V. V. Fadeev:*
Transient Pump Absorption, Generation Threshold and Efficiency of Dye Lasers
- 11.45—12.00 *L. G. Pikulik, K. I. Rudik, A. I. Maksimov:*
Investigation of Polarization of the Stimulated Emission of Organic Dye Solutions
- 12.30—19.00 Excursion

26. August 1976

Sixth Session of the Conference

Chairman: *M. Hauser*

- 9.00—9.30 *M. D. Galanin:* Diffusion of Excitons and Energy Transfer to Molecules of Impurity
- 9.30—9.45 *U. Gösele, U. K. A. Klein, M. Hauser:* Long Range Energy Transfer in Systems of Different Dimensions
- 9.45—10.00 *C. Bojarski, A. Bujko, R. Bujko, R. Twardowski:*
Anti-Stokes Fluorescence in Rhodamine Solutions
- 10.00—10.15 *Z. Polacki, J. Adamska:*
Investigation of Excitation Energy Migration During Polymerization Process of Solvents

Seventh Session of the Conference

Chairman: *D. Frackowiak*

- 10.45—11.15 *R. K. Bauer, H. Cherek:*
Dependence of the Before-Relaxation Energy Transfer in Mixed Solutions of Dyes on the Overlap of Their Absorption Spectra
- 11.15—11.30 *I. Janich, R. Ristich and J. Czajko:*
On the Explanation of the Appearance of Two Fluorescence Bands of the Benzimidazole Cation
- 11.30—11.45 *L. Kozma, B. Polacka:*
77 K Phosphorescence of α -NPO in Polystyrene
- 11.45—12.00 *E. Bálint, J. Hevesi, I. Vass:*
Degree of Polarization in Dye-Detergent Model Systems

Eight Session of the Conference

Chairman: *R. K. Bauer*

- 14.00—14.15 *S. Chernisheva: L. A. Mustárdy, Gy. I. Garab, A. Faludi-Dániel,*
The Effect of Sodium Ions on the Low Temperature Fluorescence Spectra and Ultrastructure of the Granum Membrane
- 14.15—14.30 *Gy. I. Garab, J. Breton:*
Low Temperature Fluorescence Polarization Spectra of Oriented Spinach Chloroplast
- 14.30—14.45 *B. Böddi, J. Soós, F. Láng:*
Spectral Properties of Protochlorophyll in Model System
- 14.45—15.00 *A. A. Krasnovsky, Jr.:*
Luminescent Analysis of Triplet State of Chlorophylls
- 15.00—15.15 *P. Maróti, A. Ringler, L. Vize, L. Szalay:*
The Effect of Time-Dependent Coherence of Excitation on the Primary Processes of Photosynthesis
- 15.15—15.30 *E. Lehoczki, L. Szalay:*
Transfer of Electronic Excitation Energy from Monomeric to Dimeric Chlorophylls
- 19.00—22.00 Reception

Ninth Session of the Conference

Chairman: *A. Baczinski*

- 10.00—10.15 *A. S. Cherkasov:*
On the Efficiency of Luminescence Filters in Lasers Excited by Flash Lamps (article has not been sent in)
- 10.15—10.30 *K. I. Rudik, L. G. Pikulik, L. P. Senkevich, A. I. Maksimov:* Light-Induced Quenching of Spontaneous and Stimulated Emission of Organic Dye Solutions
- 11.30—11.45 *B. Rácz:*
Investigation of Spectral Narrowing of Nitrogen Laser Pumped Dye Lasers

Tenth Session of the Conference

Chairman: *A. S. Cherkasov*

- 11.15—11.30 *K. Csernay, B. Rácz, L. Kozma, Zs. Bor:*
Investigation of Lasing Action of Quenched Dye Solutions
- 11.30—11.45 *W. Majewski, J. Krasinski:*
Stimulated Emission of Alcoholic Solution of Dyes in the Blue and Violet Spectral Range
- 11.45—12.00 *D. Frackowiak, D. Bauman, H. Manikowski, T. Martynski:*
Spectral Properties of Chlorophyll-a Liquid Crystal
- 12.00—12.15 *J. Kušba:*
On Determination of Non-Radiative Excitation Energy Transfer Parameters in Three-Component Solutions
- 12.15—12.30 *J. Grzywacz, J. Widuchowska: A. Regosz,*
Fluorescence of the Tetracycline-Calcium-Sodium Barbitol Complex
- 12.30—12.45 *A. N. Rubinov, I. Ketskeméty, M. M. Asimov, L. Kozma:*
The Effect of Cyclooctatetraene on the Laser Properties of Flashlamp-Pumped Rhodamine 6G Solution

12.45

Closing of the Conference

Speaker:
Prof. *L. Szalay*

*
* * *

Editorial Board of the Conference

*Zs. Bor, L. Gáti, J. Hevesi, L. Kozma, E. Lehoczki, P. Maróti, B. Németh, F. Pintér,
B. Rácz and Á. Süli*

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ОРГКОМИТЕТА ПРОФЕССОРА И. КЕЧКЕМЕТИ

Многоуважаемые участники!
Дорогие гости!

Второй раз в городе Сегед состоится конференция по люминесценции. Три года тому назад мы приняли решение о том, чтобы созвать очередную местную конференцию по темам: люминесценция жидкостей, лазерное излучение люминесцирующих жидкостей, биофизические отношения люминесценции и по другим научным темам тесно связанным с вышеуказанной тематикой.

Так позвольте мне, по этому случаю, сердечно приветствовать всех собравшихся участников и наших дорогих гостей!

Общеизвестное явление, что в последнее время число международных научных совещаний и конференций показывает сильно возрастающую тенденцию. Иной раз даже возникает такое чувство, что часто повторяющиеся научные конференции и совещания слишком перегружают их участников — работников науки. Деструктивно, созданные для показа конференции с многочисленными участниками часто теряют свою цель, потому что не способствуют настоящей научной дискуссии, обмену личных мнений ученых.

При составлении тематики Сегедской конференции нами руководил тот принцип, что при подборе докладов в области люминесценции жидкостей и лазерного излучения были представлены те работы, тематика которых близка к проводимым исследованиям в группе Люминесценции и Полупроводников при Академии наук ВНР, при кафедре Экспериментальной физики Сегедского Университета, а также к исследованиям кафедры биофизики.

Классические исследования в области люминесценции в последнее время значительно обогатились благодаря развитию экспериментальной техники и возможности проведения экспериментального изучения труднодоступных раньше явлений, как например: разрешенные по времени спектры, эмиссии — вызванной лазерным излучением и другие области исследования. Часто встречаются работы по теме люминесценции, где исследователи не боятся сложных расчетов и с помощью электронно-вычислительных машин успешно решают проблемы. Появились новые результаты и в области вечно актуальной темы — передачи энергии.

Мне кажется, что, как правило, и от нашей конференции не следует ожидать полного решения всех проблем.

Мы будем рады результатам успешной работы но более узкому кругу тематики отмеченного выше.

Я хочу выразить благодарность Первому Главному отделу Венгерской Академии Наук, а также президиуму Физического Общества имени «Этвеша Лоранда» за оказанную ими помощь в организации этой конференции.

Без этой поддержки мы вряд ли могли бы организовать настоящее мероприятие в Университете им. Йозефа Аттилы на должном техническом уровне.

Прошу всех участников конференции проявлять активность в дискуссии докладов, в консультациях и для повышения эффективности и успешного завершения конференции пользоваться возможностью посещения кафедр, установления лучших контактов.

Вторую Сегедскую конференцию объявляю открытой! Желаю ее участникам успешной работы!

Профессор И. Кечкемети

WELCOME TO THE CONFERENCE ATTENDEES

First of all, allow me, to welcome with pleasure all the participants of this conference on behalf of the Mathematical and Physical Class of the Hungarian Academy of Sciences and of the Atomic and Molecular Physics Group of the Eötvös Loránd Physical Society. According to an old proverb: "Good vine needs no bush". Nowadays, however, when so many fine vines are all over the world, this statement already is not true. So much the more is valid which Perseus, a roman poet said: "Scire tuum, nihil est, nisi te scire, hoc sciat alter" or translated: "To know yours, is nothing, unless that you know, it is known by others". I don't know how many papers are published nowadays all over the world in the field of spectroscopy but I think many times it is much more easier to discover a new thing once again than to find it in the literature. Therefore a few minute personal contact is many times more valuable than many printed publications. Therefore I think this meeting also, similar to the previous one here in Szeged three years ago, will give not only a good occasion to publish the new results but also gives beside them good possibilities for the mutual exchange of the new ideas and opinions and hereby will help mutual the further scientific research works. I hope this conference will be successful, the old relations become stronger, the new ones yet will be fruitful in the future. I am gratified to have this opportunity to express my good wishes to you, and I wish a successful work in this conference and a pleasant stay here.

Academic I. Kovács

President of the Spectroscopical Committee of the
Hungarian Academy of Sciences

MIGRATION OF THE EXCITATION ENERGY IN LUMINESCENT MEDIA

By

C. BOJARSKI

Institute of Physics, Technical University, Gdańsk, Poland

Assuming the dipol-dipol mechanism of the non-radiative excitation energy transfer and the occurrence of dimers in the luminescence center, there was analysed the influence of selfquenching as well as excitation energy remigration on the quantum yields of photoluminescence (PL), emitted by molecules D_0 , D_1 and D_2 vs. reduced concentration g and the value of the dimerization constant K in the case of two — and three dimensional systems.

There was also considered the influence of g and K on the PL quantum yield of the molecules of order n , i.e. those which acquired excitation energy after n nonradiative transfers. A discussion of the result obtained is presented.

Introduction

The theory of non-radiative excitation energy transfer has been successfully applied to explain among others the concentration effects such as sensitized luminescence, concentration depolarization and also in many cases the luminescence concentration quenching [1]. Recently it has found a wide application to investigate more specialized systems [2—6] in particular to investigate two-dimensional systems, systems with a partial orientation of active molecules and also to investigate biopolymers and their dynamic structure.

The information as to the non-radiative excitation energy transfer between the molecules of the same kind can be obtained basing on the investigations of PL concentrational depolarization phenomenon observed in viscous and rigid solutions.

In the latter case it is essential to regard the excitation energy remigration to molecules D_0 — being primary absorbers of the exciting light. Hence the necessity of analyzing the destiny of the excitation energy in the nearest environment of molecule D_0 , and in particular of the contribution of molecules D_1 from the nearest environment of molecule D_0 to the observed luminescence. In the present paper we shall take into account the influence of dimers as quenching centres on energy remigration to molecules D_0 .

We shall also determine the participation of molecules D_0 , D_1 and D_2 in the observed luminescence in the case of two dimensional systems and also we shall discuss how the number of non-radiative transfers occurring in solution before the emission act depends on the concentration of active molecules and on the equilibrium constant in the process of forming dimers.

General remarks

In the discussion below we shall limit ourselves to the solutions containing two kinds of active molecule-monomers D and dimers D_n distributed statistically in a non-active medium.

We accept that the non-radiative energy transfer from excited molecule D^* to D or to D_n occurs by the long range transfer mechanism, where the interaction between active molecules varies as the sixth power of the reciprocal separation [7]. The calculating of the PL-quantum yield of molecules D_0 , which is necessary for finding the emission anisotropy [8–10], we shall carry out with the help of the model of luminescence centre called later on the model of most probable path* (MPP model). According to this model the luminescence centre consists of a molecule of type D_0 and molecules D_1, D_2, \dots, D_n between which the excitation energy can be transferred in a non-radiative way with most probability.

We assume that each of molecules D_1 being a monomer can lose the excitation energy as a result of fluorescence emission (relative probability \mathcal{P}_F) internal conversion (\mathcal{P}_q), non-radiative transfer to monomer molecule D (\mathcal{P}_{DD}) or to dimer molecule D_n (\mathcal{P}_{DD_n}).

For these probabilities for two-dimensional systems we have obtained the expressions [13]:

$$\mathcal{P}_F = \eta_0[1 - F(g)]; \quad \mathcal{P}_q = (1 - \eta_0)[1 - F(g)], \quad (1)$$

$$\mathcal{P}_{DD} = \beta F(g), \quad \mathcal{P}_{DD_n} = (1 - \beta) F(g), \quad (2)$$

where

$$F(g) = g \int_0^\infty \exp[-(t^3 + gt)] dt, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{g_0}{g}, \quad g = g_D + g_{D_n} = \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \left[\left(\frac{R_{0D}}{\langle R_D \rangle} \right)^2 + \left(\frac{R_{0D_n}}{\langle R_{D_n} \rangle} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

$\langle R_D \rangle$ is the radius of the circle satisfying relation $n_D \pi \langle R_D \rangle^2 = 1$, where n_D is a number of monomer molecules per unit area similarly $\langle R_{D_n} \rangle$ for dimers, $\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)$ is gamma function.

Within the MPP model with three molecules D_0, D_1 and D_2 and when the fourth molecule D_3 of the monomer molecules not belonging to the luminescence centre is taken into account there are possible four situational distributions of these molecules differing by the distance of their neighbourhood. As it was proved in ref. [11] it is sufficient to regard two of these distributions; they are presented in Fig. 1 in ref. [14]. Because molecules D_i belonging to the luminescence centre can be monomers D as well as dimers D_n for each of the situational distributions A and B there are possible the distributions of molecules D and D_n listed in Table I; in this table there are also given the probabilities of these distributions.

* More information as to the MPP model can be found in [11, 12].

Table I

No	Distribution D_0 D_1 D_2			Probability
1	D	D	D	$p_1 = \varphi^3$
2	$D_{..}$	D	D	$p_2 = p_3 = p_4 = \varphi^2(1 - \varphi)$
3	D	D	$D_{..}$	
4	D	$D_{..}$	D	
5	$D_{..}$	$D_{..}$	D	$p_5 = p_6 = p_7 = \varphi(1 - \varphi)^2$
6	$D_{..}$	D	$D_{..}$	
7	$D_{..}$	$D_{..}$	$D_{..}$	
8	$D_{..}$	$D_{..}$	$D_{..}$	$p_8 = (1 - \varphi)^3$

The probability that a molecule chosen at random may be a monomer or a dimer amounts, respectively:

$\varphi = \frac{n_D}{n}$ and $1 - \varphi = \frac{n_{D_{..}}}{n}$, where η_D , $\eta_{D_{..}}$, n denote the concentrations of monomers, dimers and analytical concentration expressed in molecule number per area unit.

PL quantum yields of molecules D_0 , D_1 and D_2

Mean PL quantum yield $\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \rangle$ of molecules of type D_0 can be expressed in the following way [15]:

$$\left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle^{(2)} = \varphi^3 \left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)} + \varphi^2(1 - \varphi) \left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle_2^{(2)} + \varphi(1 - \varphi) \left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle_1^{(2)}, \quad (5)$$

where η_0 is PL quantum yield of solution at $n \rightarrow 0$, $\left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)}$, $\left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle_2^{(2)}$ and $\left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle_1^{(2)}$ denote mean quantum yields (from situational distributions A and B) of molecules of type D_0 corresponding to distributions 1, 3, and 4 and 7 (comp. Table 1). The index at the right side below the symbol of the mean value denotes the number of monomer molecules being in the direct neighbourhood in the luminescence centre; index (2) or (3) at the right side above means that the yield refers to a two — or three — dimensional system similarly as yield $\left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle^{(2)}$ so yields $\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle^{(2)}$ and $\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle^{(2)}$ can be put down in the form:

$$\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle^{(2)} = \varphi^3 \left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)} + \varphi^2(1 - \varphi) \left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle_2^{(2)}, \quad (6)$$

$$\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle^{(2)} = \varphi^3 \left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)}, \quad (7)$$

where $\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)}$ and $\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)}$ denote the PL yields of molecules D_1 and D_2 corresponding to distribution 1 and $\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle_2^{(2)}$ the PL yield of molecules D_1 corresponding to distribution 3 in Table I. Yields $\left\langle \frac{\eta_{(i)}}{\eta_0} \right\rangle_k^{(2)}$ ($k=1, 2, 3$), $\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle_l^{(2)}$ ($l=2, 3$) and $\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle_3^{(2)}$ have an identical form as for three dimensional systems [15], with the proviso that the occurring there functions $f(\gamma)$, $\langle Q \rangle$, α and P_{DD} should be replaced by $F(g)$, $\langle Q' \rangle$, β and \mathcal{P}_{DD} , where $\langle Q' \rangle$ is Ore factor [16] meaning the probability that if molecule D_1 is the nearest neighbour of molecule D_0 , then molecule D_0 is the nearest neighbour of molecule D_1 at the assumption of statistical distribution of molecules D and D_n in solution.

For two-dimensional systems function $\langle Q' \rangle = \langle Q'(g_D) \rangle$ was given in ref. [17]. Finally we get for PL quantum yields of molecules D_0 , D_1 and D_2 :

$$\left\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \right\rangle^{(2)} = \varphi(1-F) \left\{ \frac{\varphi^2}{2} \left[2 + \frac{\langle Q' \rangle (\beta F)^2}{M_1} + \frac{(1 - \langle Q' \rangle) (\beta F)^2}{M_2} \right] + \frac{\varphi(1-\varphi)}{1 - (\beta F)^2} + \frac{1-\varphi}{1 - \beta F} \right\}, \quad (8)$$

$$\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle^{(2)} = \frac{\varphi^2(1-F)(\beta F)^2}{2} \left[\frac{\varphi}{M_1} + \frac{\varphi}{M_2} + \frac{2(1-\varphi)}{1 - (\beta F)^2} \right], \quad (9)$$

$$\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle^{(2)} = \frac{\varphi^3(1-F)(\beta F)^2}{2} \left[\frac{1 - \langle Q' \rangle}{M_1} + \frac{\langle Q' \rangle}{M_2} \right], \quad (10)$$

where

$$M_1 = 1 - \langle Q' \rangle (2 - \langle Q' \rangle) (\beta F)^2, \quad (11)$$

$$M_2 = 1 - (1 - \langle Q' \rangle^2) (\beta F)^2. \quad (12)$$

Expressions (8)–(12) describe the concentration changes of PL quantum yields of molecules D_0 , D_1 and D_2 taking into account the presence of dimers D_n in the luminescence centre. These changes are shown in Fig. 1 for several values of the dimensionless dimerization constant* Kg . In Fig. 1A there are presented the changes of PL quantum yield of the primary absorbers of exciting light — molecules D_0 — vs. the reduced concentration g in the case of two-dimensional systems (solid lines) and three-dimensional systems** (dotted lines). A comparison of curves a , b and c proves that remarkable differences of the yields courses $\left\langle \frac{\eta_{(i)}}{\eta_0} \right\rangle$ occur only

* Constant $Kg = g_{D_n}/g_D^2$ is connected with equilibrium constant $K = n_{D_n}/n_D^2$ by the dependence $Kg = Kn_{0D}^2/\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)n_{0D_n}$.

** Curve $\left\langle \frac{\eta_{(i)}}{\eta_0} \right\rangle^3$ for a three-dimensional system and $K\gamma=0.1$ which in our notation would be denoted by b' , has not been presented in the figure, because this curve completely overlaps with the solid curve c .

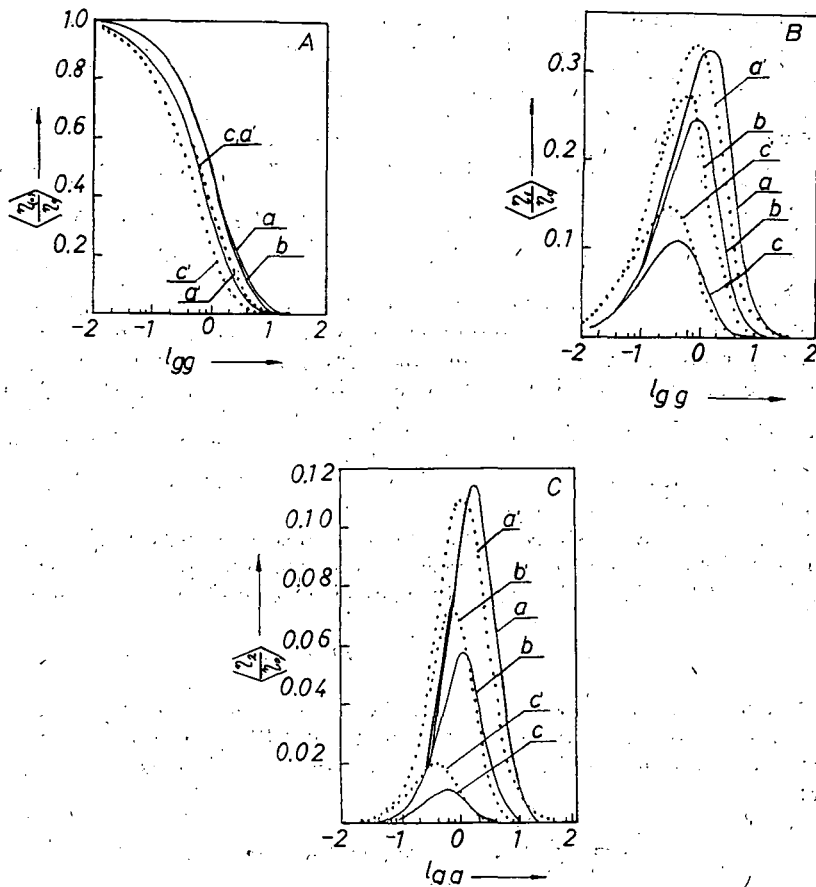


Fig. 1. Concentration dependences of PL-quantum yields of molecules D_0 and their nearest neighbours D_1 and D_2 . Solid and dotted lines concern the two- and three-dimensional systems

$$a - Kg = 0; \quad b - Kg = 0,1; \quad c - Kg = 1,0;$$

$$a' - K\gamma = 0; \quad b' - K\gamma = 0,1; \quad c' - K\gamma = 1,0.$$

Solid curves $\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \rangle^{(2)}$, $\langle \frac{\eta_{(1)}}{\eta_0} \rangle^{(2)}$ and $\langle \frac{\eta_{(2)}}{\eta_0} \rangle^{(2)}$ are plotted on the basis of exprs. (8), (9) and (10); similar dotted curves—on the basis of the same expressions with functions $F(g)$, $\langle Q' \rangle$, β and \mathcal{P}_{DD} replaced by $f(g)$, $\langle Q \rangle$, α and P_{DD} (comp. ref. [15])

for strongly dimerizing systems. A similar situation is observed in the case of three-dimensional systems. It is seen that the yield drop $\langle \frac{\eta_{(0)}}{\eta_0} \rangle$ in the case of three-dimensional systems is bigger than for two-dimensional systems which is understandable because of a bigger probability of non-radiative energy transfer from molecules D_0

to their nearest neighbours in three-dimensional systems than in two-dimensional ones ($P_{DD} > \mathcal{P}_{DD}$ at the same value of reduced concentration).

The courses of the concentration changes of yield $\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle$ are shown in Fig. 1B. For each value of Kg there exist an "optimal" concentration at which the PL quantum yield of molecules D_1 is maximum. The same refers to three-dimensional systems (dotted lines) as well as to yield $\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle$ (comp. Fig. 1C). From Figs. 1B and 1C we can see that the courses of concentration changes of $\left\langle \frac{\eta_1}{\eta_0} \right\rangle$ and $\left\langle \frac{\eta_2}{\eta_0} \right\rangle$ for two-dimensional systems (solid lines) and three-dimensional systems (dotted lines) are similar, but the curves corresponding to two-dimensional systems are shifted towards larger concentrations. In our considerations we limited ourselves to the luminescence centre containing only three active molecules D_0 , D_1 and D_2 . The question arises whether the found values $\left\langle \frac{\eta^{(0)}}{\eta_0} \right\rangle$ are a sufficiently good approximation of the values which could be expected when a larger number of active molecules in the centre is taken into account.

An appropriate analysis as to the emission anisotropy was carried out earlier [11, 17] both for two- and three-dimensional systems. By that we have proved that the applied MPP model with three molecules gives a good approximation.

PL quantum yields of molecules $D^{(m)}$

It seems to be interesting to regard the participation of quantum yields $\eta^{(m)}$ of molecules $D^{(m)}$ of each particular order in the total PL quantum yield of solution, η , determined as a sum of PL quantum yields of the molecules of all the orders, namely:

$$\eta = \sum_{m=0}^{\infty} \eta^{(m)}, \quad \text{where} \quad \eta^{(m)} = \mathcal{P}_F \cdot \mathcal{P}_{DD}^m, \quad (13)$$

\mathcal{P}_F and \mathcal{P}_{DD} are determined by exprs. (1) and (2).

In Fig. 2A there are presented the concentration dependences of yields $\eta^{(m)}$ for two-dimensional systems calculated on the basis of expression

$$\frac{\eta^{(m)}}{\eta_0} = (1 - F)(\beta F)^m, \quad (14)$$

obtained after putting eq. (1) and (2) into (13). The solid curves correspond to the case when concentration quenching does not occur ($Kg=0$). It is seen that in the range of concentration $g < 0.1$ the photoluminescence emitted by molecules $D^{(0)}$ predominates clearly the PL yields of the molecules of higher orders. In the range of critical concentrations ($g \approx 1$) the contribution of yields $\eta^{(1)}$ and $\eta^{(2)}$ is pronounced (curves b and c). Finally in the range of very large concentrations the participation of PL of molecules $D^{(0)}$ as well as $D^{(n)}$ becomes comparable. The dotted curves (b and c) present the concentration changes of yields $\eta^{(1)}$ and $\eta^{(2)}$ for strongly dimerizing systems ($Kg=1.0$).

The influence of concentration quenching is clearly seen for concentration $g > 0.1$; for quantum yields of higher order it is even bigger. The corresponding curves have not been given in the figure.

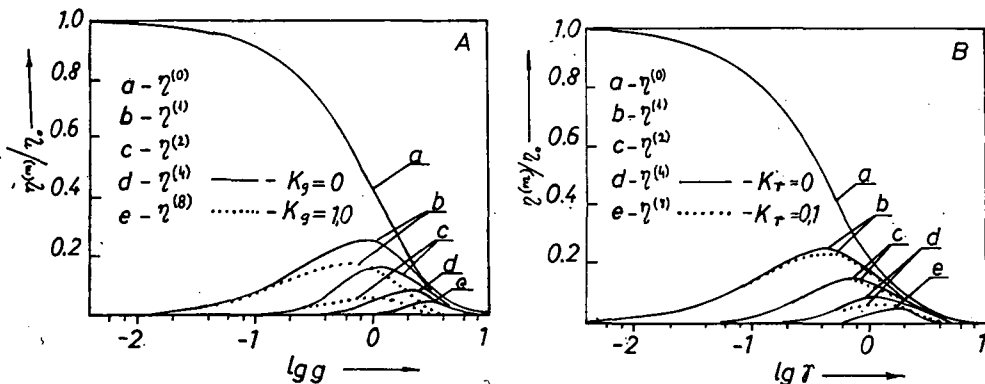


Fig. 2. Photoluminescence quantum yields of molecules $D^{(m)}$ Figs. A and B refer to the two- and three-dimensional system, respectively

In Fig. 2B there are presented similar dependences for three-dimensional systems. The dotted lines present the concentration changes of quantum yields $\eta^{(1)}$, $\eta^{(2)}$ and $\eta^{(4)}$ for value $K_q = 0.1$ corresponding to strongly dimerizing dyes in solutions [19]. The influence of concentration quenching is in this case relatively slight. As seen from Figs. 2A and 2B the courses of yields $\eta^{(m)}$ for two- and three-dimensional systems are similar, but values $\eta^{(0)}$ corresponding to the same concentration g are in the case of two-dimensional systems remarkably bigger. This is connected with the decreasing probability of non-radiative excitation energy transfer in two-dimensional systems caused by the absence of acceptor molecules outside the plane of the system regarded. A still bigger stopping of excitation energy transfer should occur in one-dimensional systems which has been noticed by VAVILOV [20] and experimentally confirmed later on [21].

Number of non-radiative transfer of excitation energy

Knowing yields $\eta^{(m)}$ we can compute the mean number $\langle m \rangle$ of non-radiative transfer occurring before the emission of radiation. According to the definition of the order of molecule $D^{(m)}$ yields $\eta^{(m)}$ represent this part of the total number of luminescence quanta which have been emitted by excited molecules after m non-radiative transfers of the energy originating from the primary absorbers of exciting light. And so

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} m \eta^{(m)}}{\sum_{m=0}^{\infty} \eta^{(m)}}. \quad (15)$$

Taking into account expr. (14) in expr. (15) we get* after simple transformations:

$$\langle m \rangle = (1 - \beta F)(\beta F)[1 + 2(\beta F) + 3(\beta F)^2 + \dots + k(\beta F)^{k-1} + \dots] = \frac{\beta F}{1 - \beta F}. \quad (16)$$

In Table II there are listed the values of the mean number of transfers $\langle m \rangle$ computed on the basis of Eq. (16) for several values of dimerization constant.

Table II.

$\begin{matrix} g \\ K_g \end{matrix}$	0.01	0.1	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0	4.0	10.0
0	0.009	0.093	0.193	0.417	0.677	1.32	3.88	15.7	174.9
0.001	0.009	0.093	0.193	0.417	0.676	1.31	3.83	14.6	63.8
0.1	0.009	0.092	0.189	0.396	0.618	1.09	2.12	2.6	1.6
$\begin{matrix} \gamma \\ K_\gamma \end{matrix}$	0.01	0.1	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0	4.0	10.0
0	0.018	0.189	0.402	0.908	1.52	3.13	9.55	30.9	199.0
0.01	0.018	0.189	0.400	0.901	1.50	3.00	7.93	13.9	10.4
0.1	0.018	0.186	0.390	0.846	1.33	2.27	3.41	2.9	1.6

In the case of the absence of concentration quenching in system ($K_g=0$) the number of transfers $\langle m \rangle$ increases quickly together with concentration g in range $g>1$. When in a solution besides monomers appear also non-luminescent dimers, the number of transfer $\langle m \rangle$ increases more slowly, first of all in the range of moderate concentrations.

Besides in the range of largest concentrations there occurs a drop of transfers number $\langle m \rangle$ after reaching the maximum (comp. the line for $K_g=0.1$). This fact is more visible in the case of three-dimensional systems (comp. the lines for $K_\gamma=0.01$ and $K_\gamma=0.1$), for which a similar regularity is observed. The decreasing number of transfers $\langle m \rangle$ in the range of largest concentrations is undoubtedly connected with the strong concentration quenching leading to a pronounced shortening of the mean lifetime τ of active molecules in excited state.

Final remarks

We hope that determining the PL-quantum yields of the molecules D_0 and their nearest neighbours D_1 and D_2 vs. concentration of the active molecules may be useful to describe the concentration changes of PL emission anisotropy of systems with a partial ordering of molecular dipole orientation. It seems also that the analysis

* $\beta F \equiv \beta(g)F(g) < 1$ for all g .

concerning the PL quantum yields of the molecules $D^{(m)}$ of order m as well as the number of non-radiative transfers occurring before PL-emission act may be profitable in relation to the problem of photosynthesis.

* * *

I should like to thank Mrs. A. SODOLSKA for her help in computing.

This work was supported by the Polish Academy of Sciences under project MR.I-9.4.5.

References

- [1] Förster, Th.: Comprehensive Biochemistry (Ed. by M. Florkin and E. H. Stoltz). Elsevier, Amsterdam, 1967 Vol. 22, p. 61—80.
- [2] Tweet, A. G., Bellamy, W. D., Gaines G. L.: J. Chem. Phys., **41**, 2068 (1964).
- [3] Seely, G. R.: J. Phys. Chem. **74**, 219 (1970).
- [4] Craver, P. W.: Mol. Phys. **22**, 403 (1971).
- [5] Kozlov, I. N., Sarshevskii, A. M.: Dokl. Ak. Nauk BSSR. **16**, 893 (1972).
- [6] Eisinger, J.: Quarterly Rev. of Biophys. **9**, 21 (1976).
- [7] Förster, Th.: Ann. Physik **2**, 55 (1948).
- [8] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk USSR, **5**, 341 (1950).
- [9] Ketskéméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged **1**, 29 (1955).
- [10] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. A **38**, 453 (1970).
- [11] Bojarski, C.: J. Luminescence **5**, 413 (1972).
- [12] Bojarski, C.: J. Luminescence **9**, 40 (1974).
- [13] Bojarski, C., J. Kuśba: Z. Naturforsch. **30a**, 594 (1975).
- [14] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. A **45**, 85 (1974).
- [15] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. (to be published).
- [16] Eriksen, E. L., A. Ore: Phys. Norveg. **2**, 159 (1967).
- [17] Bojarski, C., W. Kolka: Acta Phys. Hung. **39**, 191 (1975).
- [18] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung. **30**, 145 (1971).
- [19] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen (Vandenhoeck an Ruprecht, Göttingen 1952). p. 172—180.
- [20] Vavilov, S. I.: Collected Papers (Acad. Sci. USSR, Moscow, 1952) Vol. 2. p. 537—539.
- [21] Pekerman, F. M.: Dokl. Akad. Nauk USSR, **52**, 409, 778 (1946).

МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СРЕДАХ

Ч. Боярски

Принимая диполь — дипольный механизм безизлучательного переноса энергии возбуждения как и присутствие димеров в центре люминесценции, проанализировано влияние самогашения а также ремиграции энергии возбуждения на квантовые выходы фотолюминесценции (ФЛ) испускаемой молекулами D_0 , D_1 и D_2 в зависимости от приведенной концентрации g и от значения константы димеризации K в случае систем двух- и трех измерений.

Рассмотрено также влияние g и K на относительный квантовый выход ФЛ молекул n -го класса, значит таких молекул, которые получили энергию возбуждения после n безызлучательных переносов. Проведена дискуссия полученных результатов.

TIME DEPENDENCE OF LONG-RANGE ENERGY TRANSFER

By

M. HAUSER, R. FREY, U. K. A. KLEIN and U. GÖSELE

University of Stuttgart and Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Federal Republic of Germany

This lecture is dedicated to the memory of THEODOR FÖRSTER, whose work has been highly esteemed and continued by scientists throughout the world.

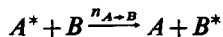
The time dependence of the acceptor fluorescence is governed by Dawson's function if the lifetime of the acceptor is shorter than that of the donor.

Measurements with the system pyrene (donor)/perylene (acceptor) in liquid solutions of various viscosities necessitated a generalization of Förster's theory, taking diffusion into account. New formulae have been derived for the experimental fluorescence characteristics of long range energy transfer combined with spatial diffusion, which are easily applied and shown to be valid under various conditions.

In order to deal with the kinetics of energy transfer in general, the decay functions under excitation by a pulse of negligible duration should first be known. The fluorescence time dependence can then be calculated by convolution for any given time dependence of excitation intensity. The new concept of 'convolution kinetics' can be applied to any mechanism involving energy transfer, whereas the treatment by differential equations is of limited validity.

Introduction

For the rate constant $n_{A \rightarrow B}$ of energy transfer from an initially excited donor molecule to an acceptor molecule



the following expression [1, 2] was derived by Th. Förster in 1947

$$n_{A \rightarrow B} = \frac{9000 \cdot \ln 10}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_L} \cdot \frac{\kappa^2 \cdot n_e}{n_m^4 \cdot R^6} \cdot \int F_A(\bar{\nu}) \cdot \epsilon_B(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (1)$$

Here $F_A(\bar{\nu})$ is the fluorescence quantum spectrum of the donor normalized to unity and $\epsilon_B(\bar{\nu})$ is the molar decadic extinction coefficient of the acceptor. n_e denotes the rate constant of spontaneous emission of the donor i.e. its reciprocal natural fluorescence lifetime. The relative orientation of donor and acceptor is taken into account by the dimensionless factor κ^2 ; for sufficiently fast Brownian rotation the average value $\kappa^2=2/3$ may be used, but another average value applies for random but fixed orientations [3]. N_L denotes Avogadro's number and n_m the refractive index of

the medium. The most important quantity in eq. (1) is the distance R between donor and acceptor on whose sixth power the dipole-dipole interaction depends.

If the donor and acceptor molecules existed in pairs with fixed distance and no transfer between the molecules of different pairs took place, the kinetics of energy transfer could be described as a monomolecular process the rate of which would be given by eq. (1). In fact this case is very rare. In most practical energy transfer systems the molecules are randomly distributed; a correct description of energy transfer thus involves statistical considerations [2, 7]. Generally it is a serious mistake to identify R in eq. (1) with the average distance of acceptor molecules since this gives a wrong dependence of $n_{A \rightarrow B}$ on the acceptor concentration [9]. The result of Förster's ingeniously simple treatment [2] of the statistics of dipole-dipole energy transfer in the case of homogeneous three dimensional distribution is given in eq. (2)

$$f_{A^*} = \frac{[A^*]}{[A^*]_0} = \exp -(nt + 2\gamma \cdot \sqrt{nt'}) \quad (2)$$

Here f_{A^*} denotes the ratio of the concentration of excited donor molecules, $[A^*]$, at time t to the initial concentration, provided no further excitation takes place when $t > 0$. f_{A^*} is also the ratio of donor fluorescence intensities at times t and zero. The sum of the rate constants of all processes except energy transfer contributing to the depopulation of A^* is denoted by n , the reciprocal fluorescence decay time of the donor ($n = 1/\tau$).

$$\gamma = \frac{[B]}{[B]_k} \quad (3)$$

is the ratio of the unexcited acceptor concentration $[B]$ to its so-called critical concentration $[B]_k$, which we consider to be merely a function of the constant parameters of the theory defined as follows: Let R_k be the intermolecular distance in an isolated donor-acceptor pair at which the transfer rate $n_{A \rightarrow B}$ in eq. (1) is equal to n , the sum of the depopulation constants without energy transfer. The critical radius R_k may be obtained formally by replacing $n_{A \rightarrow B}$ by n and R by R_k in eq. (1). We define the critical concentration $[B]_k$, which appears in eq. (3) and implicitly in eq. (2), by

$$[B]_k = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{4\pi \cdot R_k^3}{3} \cdot \frac{N_L}{1000} \right]^{-1} = \frac{1500}{\pi^{1.5} \cdot N_L \cdot R_k^3} \quad (4)$$

We emphasise the formal character of $[B]_k$ and R_k , because ascribing too much significance to these parameters has caused many erroneous work on energy transfer.

Förster's derivation of eq. (2) has often been doubted and disparaged though the famous author M. D. Galanin had confirmed [4], and generalized [5] it. A review [2, 4] together with a new derivation based on pair probabilities [6] is given in ref. [7]. A treatment of molecular arrangements of different dimensionalities is given in another lecture on this conference [8].

Fifteen years passed after the first publication of eq. (2) until BENNETT [10] confirmed it directly by measuring the fluorescence decay function of the donor after excitation by a light flash of negligible duration, at various concentrations of the acceptor; the donor was pyrene and the acceptor sevron yellow. According to the

\sqrt{t} — term in eq. (2) the logarithm of the relative fluorescence intensity does not depend linearly on time but decays much faster at the beginning. MATAGA *et al.* [11] obtained the same type of decay function with the system donor pyrene, acceptor perylene. Both authors [10, 11] used solid solutions in order to prevent any influence of diffusion.

Energy transfer kinetics of the acceptor

The primary result of energy transfer is the excitation of acceptor molecules B^* irrespective of consecutive fast deactivation processes which may make the experimental proof of transient acceptor excitation extremely difficult. But if the acceptor can fluoresce, energy transfer leads to sensitized acceptor fluorescence *i.e.* a definite transient concentration of excited acceptor $[B^*]$. The calculation of $[B^*](t)$ is simplified by making use of eq. (2) instead of a new statistical derivation [5]. According to the rules of reaction kinetics we get

$$\frac{d[B^*]}{dt} = -n'[B^*] + \gamma \sqrt{\frac{n}{t}} [A^*]. \quad (5)$$

In the first term on the right hand side n' denotes the sum of the rate constants of all processes deactivating B^* ($n' = 1/\tau'$ is the reciprocal acceptor fluorescence decay time); the second term describes the rate of formation of B^* by energy transfer in accordance with eq. (2) which also gives $[A^*]$ as an explicit function of time. The integration of eq. (5) is performed by conventional methods

$$f_{B^*} = \frac{[B^*]}{[A^*]_0} = 2\gamma \cdot \sqrt{n} \cdot \exp(-(n't)) \cdot \int_0^t \exp[(n'-n)\vartheta - 2\gamma \cdot \sqrt{n\vartheta}] d\vartheta. \quad (6)$$

The calculation of the integral is quite different in the cases $n' > n$ and $n' < n$; the solution of the latter case is straightforward and has been given by BIRKS [12]. The qualitative result may be seen without mathematics, for if the decay of the donor A^* is much faster than that of the acceptor B^* , the formation of B^* is limited to a time interval at the beginning, which will not exceed the lifetime of A^* , and after that the acceptor decay function is simply exponential as if B^* had been directly excited by a light flash. In the case $n' > n$, which is realized *e.g.* with the system donor pyrene, acceptor perylene, the problem is more interesting as the integral in eq. (6) diverges. The expression eq. (6) retains its sense, however, due to the exponential function before the integral and can be calculated in closed form with aid of Dawson's function (of the second order). We get

$$f_{B^*} = 2\gamma \sqrt{\frac{n}{n'-n}} \left\{ D \left[\sqrt{(n'-n)t} - \gamma \sqrt{\frac{n}{n'-n}} \right] \cdot f_{A^*} + D \left[\gamma \sqrt{\frac{n}{n'-n}} \right] \cdot \exp(-(n't)) \right\}. \quad (7)$$

Dawson's function [13] is shown in Fig. 1. It is defined as follows

$$D(z) = \exp(-z^2) \int_0^z \exp(p^2) dp. \quad (8)$$

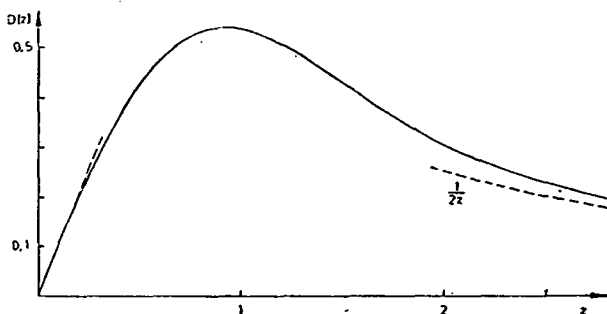


Fig. 1. Dawson's function of the second order cf. eq. (8)

The shape of f_{B^*} depends strongly especially on the parameters n and n' . In Fig. 2 the functions f_{A^*} and f_{B^*} were calculated for $n = 6 \cdot 10^6 s^{-1}$, $n' = 2 \cdot 10^8 s^{-1}$. The parameter β replacing γ is defined* in eq. (9).

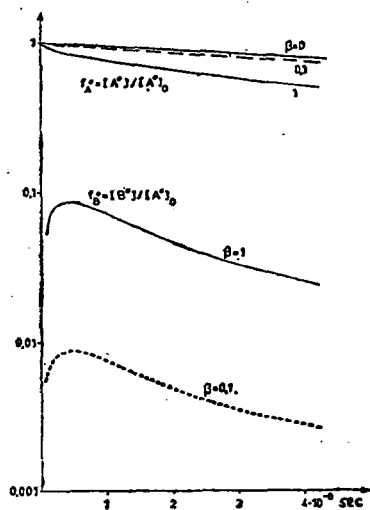


Fig. 2. Calculated time dependences of donor pyrene and acceptor perylene cf. eqs. (2) and (7); $\left(\frac{n_e}{n}\right)^{1/2} \cdot [B]_k = 9 \cdot 10^{-3} M$; $n = 6 \cdot 10^6 s^{-1}$; $n_e = 1.4 \cdot 10^6 s^{-1}$ and $n' = 2 \cdot 10^8 s^{-1}$

$$\gamma = \sqrt{\frac{n_e}{n}} \cdot \beta. \quad (9)$$

In Fig. 2 we use $n_e = 1.4 \cdot 10^6 s^{-1}$; the values of the three chosen parameters correspond to the case pyrene/peryene.

Curves beginning with 1 represent the time dependence of donor fluorescence *v.s.* excited donor concentration such as were measured by MATAGA [11]. If we compare the acceptor curves with the donor ones we notice a behaviour which is impossible in ordinary reaction kinetics: The concentration of the product B^* changes faster than that of the educt A^* from which it is formed! The reason for this strange feature of energy transfer kinetics can be seen from eq. (5). At $t=0$ the rate of formation of B^* is extremely fast, formally infinite; this portion decays with a large time constant n' still faster than can be seen from Fig. 2 since the decay is partly compensated by energy transfer. In the course of time the influence of the initial period dec-

* The calculation of the factor of the \sqrt{t} — term in eq. (2) shows that \sqrt{n} cancels and $\sqrt{n_e}$ appears instead of it. Indeed energy transfer does not depend on all the processes contained in n , but it depends physically on n_e which is a measure of donor transition dipole strength. For these reasons we would prefer not to use $[B]_k$ and γ parameters defined more appropriately. However the use of R_k , $[B]_k$ and γ is widespread in literature [15].

reases more and more; the shape of the acceptor curves becomes then similar to that of the donor curves as is the case in ordinary kinetics, where rate constants do not depend on time.

In experimental tests of eq. (7), precautions must be taken against other mechanisms of energy transfer [14]. Excitation of the acceptor by simple absorption of donor fluorescence can be prevented by thin layer probes and in some cases by a sufficiently high donor concentration, thus limiting the penetration depth of exciting radiation. The prevention of diffusion is a much more difficult problem, see below.

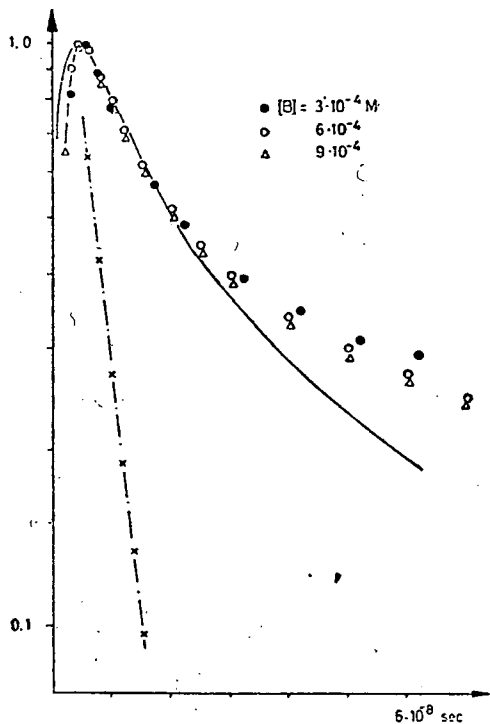


Fig. 3. Calculated and measured time dependence of the acceptor. Parameters are the same as in Fig. 2.

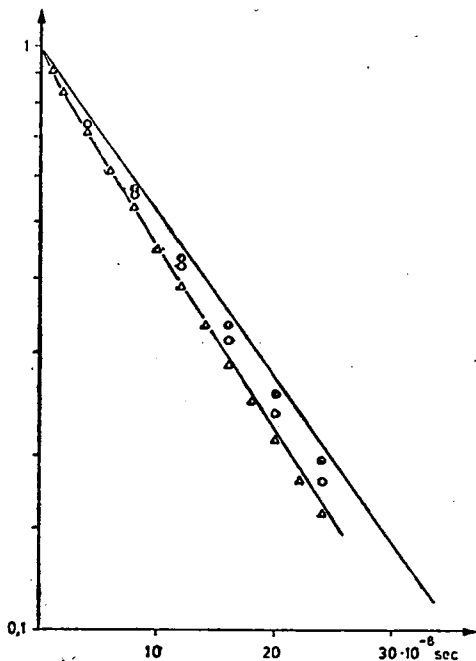


Fig. 4. Calculated and measured time dependence of the donor. Parameters are the same as in Fig. 2.

Fig. 3 shows the measured time dependence of acceptor perylene with the donor pyrene 10^{-3} M in highly viscous paraffin oil**. The values are normalized to equal ordinates at the maxima. The solid curve was calculated from eq. (6) and similarly normalized. At values of the concentration $[B] \ll [B]_k$ (i.e. at small values of γ or β), the shape of the curves is approximately independent of $[B]$, and β or γ , respectively. The half width of the excitation flash was $2 \cdot 10^{-9}$ s from which result the small

** The influence of pyrene excimer formation was negligible under these conditions (less than 1%).

deviations at the very beginning. Until $2 \cdot 10^{-8}$ s after the excitation the measured values fit well to the theoretical curve; the obvious deviations are caused by the influence of diffusion which inevitably must be taken into account in the case of acceptor fluorescence even at a viscosity of approximately 10 poise. As can be seen in Fig. 4, the deviations are negligible in the case of the donor. The average contribution of energy transfer to the deactivation of the donor at $[B]=9 \cdot 10^{-4}$ M is about 10% without diffusion and approximately 12% with diffusion. The visible influence of diffusion in Fig. 4 is therefore only $\approx 2\%$ (from the curve according to eq. (2).) but in Fig. 3 approximately 20%. In spite of the low efficiency of energy transfer in the case of Fig. 3 and 4, the fluorescence intensities of pyrene and perylene are of the same magnitude at $[B]=9 \cdot 10^{-4}$ M, because pyrene is strongly quenched by dissolved oxygen and perylene is not. (This can not be seen, of course, from the normalized curves). The dash-dot line in Fig. 3 corresponds to the decay of directly excited perylene; there is no influence of this type on the measured values.

Energy transfer combined with diffusion

The investigation of acceptor time dependence in particular showed that even in very highly viscous solvents the intermolecular distances are not constant in energy transfer. Several authors have dealt with this problem, see refs. [16, 17]. The two phenomena do not act like parallel processes but form a dynamic combination. Our treatment is based upon an *ab initio* statistical model using pair probabilities; the calculations were published elsewhere [17] in detail. Here we report on our first applications of the theoretical results.

The fundamental result is again the expression for the time dependence of the excited donor

$$f_{A^*} = \frac{[A^*]}{[A^*]_0} = \exp - [(n + \theta \cdot n_a[B])t + 2\gamma \cdot \sqrt{nt}]. \quad (10)$$

The only difference to eq. (2) is the term $\theta \cdot n_a[B]$ which is added to n . If diffusion contributed to the deactivation of the donor like an independent process of 'collisional energy transfer' [18] we would expect a term $n_a[B]$, like in ordinary Stern-Volmer kinetics. The content of the theory is found in the dimensionless entity

$$\theta = \frac{r_F}{r_{AB}} > 1. \quad (11)$$

r_{AB} denotes the collision radius of A^* and B which in many cases may be assumed to be 5...6 Å, and

$$r_F = 0.676 \sqrt[4]{\frac{n \cdot R_k^6}{D}}, \quad (12)$$

must be calculated from the known critical radius R_k , n of the donor and the mutual diffusion coefficient D . If $r_F/r_{AB} < 1$ the theory is not valid because diffusion then predominates and other theories should be applied [19]. Having reached this stage

we can calculate the time dependence of the acceptor in the same manner as above, cf. eqs. (2), (5) and (6). Analogously to eq. (5) we find

$$\frac{d[B^*]}{dt} = -\{n' - \theta \cdot n_a[B]\}[B^*] + \gamma \sqrt{\frac{n}{t}}[A^*] \quad (13)$$

omitting the expression corresponding to eq. (6) we finally obtain

$$f_{B^*} = \frac{1}{a} \left\{ 2\gamma \sqrt{\frac{n}{a}} (n' - n) \left[D \left(\sqrt{at} - \gamma \sqrt{\frac{n}{a}} \right) \cdot f_{A^*} + D \left(\gamma \sqrt{\frac{n}{a}} \right) \cdot \exp - (n't) \right] + \right. \\ \left. + \theta \cdot n_a[B] \cdot [f_{A^*} - \exp - (n't)] \right\} \quad (14)$$

with $a = n' - n - \theta \cdot n_a[B] > 0$.

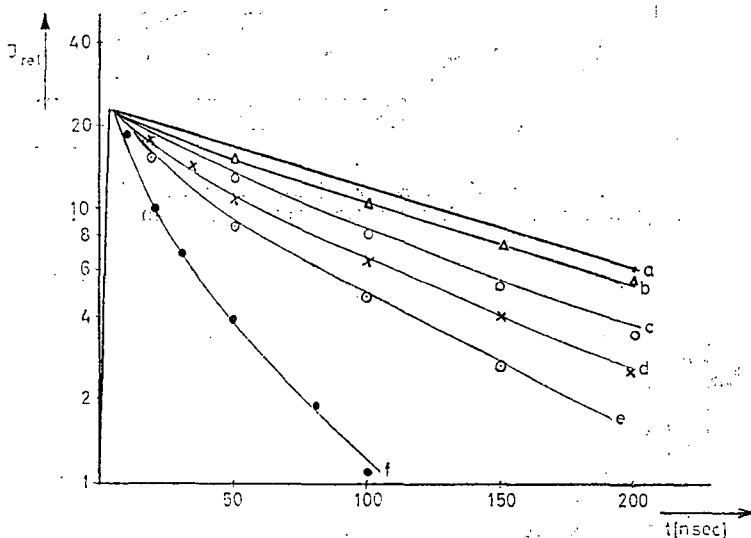


Fig. 5. Measured and calculated time dependence of the donor cf. eq. (10). Solvent paraffin oil with $D=10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $n_a=5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$\left(\frac{n_e}{n}\right)^{1/2} [B]_k = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Concentrations of the unexcited acceptor a) 0, b) 1, c) 2, d) 4, e) 8, f) $20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $n=7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $n'=2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

As can be seen in Figs. 5—8, the measured values fit well to the calculated curves. The values of the parameters used for the calculation are mentioned with the figures. The diffusion controlled rate constant n_a was obtained from measured viscosity and proved with the aid of pyrene excimer kinetics [23]. In Figs. 7 and 8, where the viscosity is ten times lower than in Figs. 5 and 6, the curves are similar to ordinary excited state kinetics [20], where the curves consist of simple exponential functions with time-independent rate constants, cf. the 'second row term' in eq. (14). Nevertheless there is no collision transfer [18] what can be seen from the large average rates of transfer in Figs. 7 and 8.

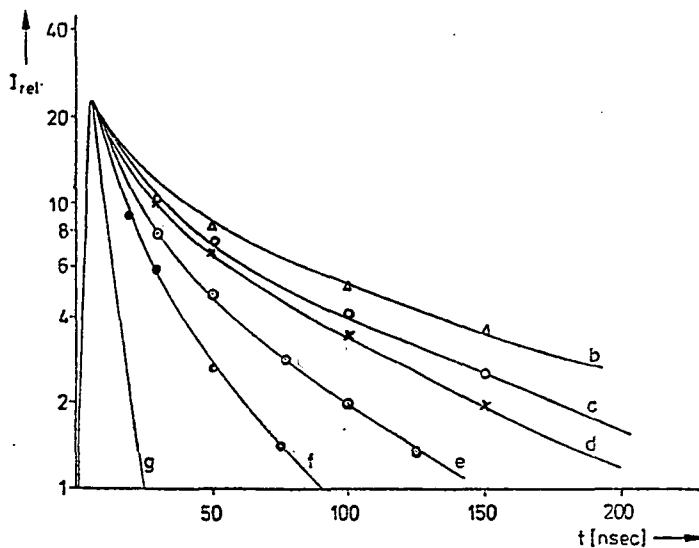


Fig. 6. Measured and calculated time dependence of the acceptor cf. eq. (14). Parameters are the same as in Fig. 5.

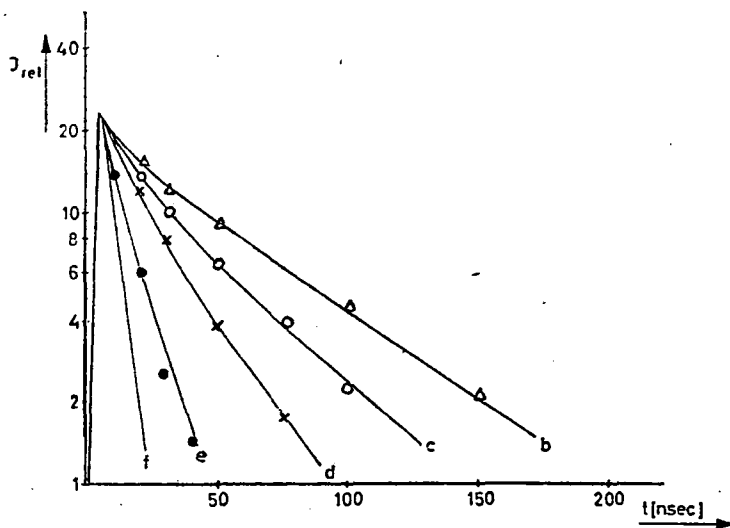


Fig. 7. Measured and calculated time dependence of the donor cf. eq. (10). Solvent 70% paraffin oil/30% 1-Methylnaphthalin with $D=10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $n_0=5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. a) 0, b) 1.5, c) 3, d) 6, e) $20 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. $n=12 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$,

$$n' = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{n_0}{n} \right)^{1/3} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

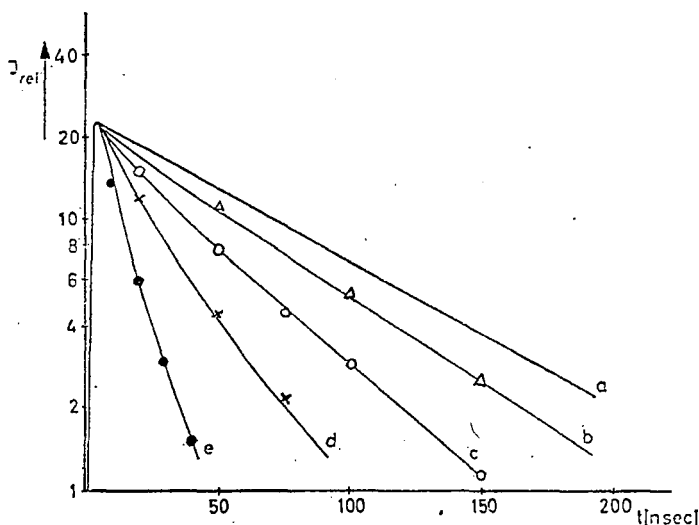


Fig. 8. Measured and calculated time dependence of the acceptor. Parameters are the same as in Fig. 7.

*The influence of the time dependence of excitation
and the treatment of energy transfer in multiprocess mechanisms*

The excitation intensity may be constant or time dependent, but in most experiments on fluorescence and related phenomena it cannot be taken as a δ -function. Thus excitation and deactivation happen at the same time. In the ordinary kinetics of excited states, where the rate constants do not depend on time, the excitation energy $I_a(t)$ may be dealt with as 'inhomogeneity' in the kinetic differential equations. This procedure has proved valid for example in excimer kinetics [16] but it is easily shown that it is not applicable to energy transfer kinetics. From eq. (2) follows by differentiation

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -n[A^*] - \gamma \cdot \sqrt{\frac{n}{t}} [A^*]. \quad (14)$$

If we add a term $I_a = I_{a0} = \text{const.}$ at the right hand side and try to calculate $[A^*]_\infty$ in the photostationary state by allowing $t \rightarrow \infty$, we get the absurd result, that energy transfer plays no role at all (!) To derive the right result we remember first that eq. (2) has proved valid for excitation by a light flash of negligible duration, a δ -function. The time dependent intensity $I_a(t)$ may be thought of as continuous sequence of δ -pulses $I_a(t) \cdot dt$, each of which generates an increment of excited molecules decaying with the function of, say, eq. (2) in our case (and with the appropriate δ -response function in the general case), cf. Fig. 9.

We are interested in the total amount of excited molecules $[A^*]$ as a function of time. This can be calculated by 'convolution':

$$[A^*] = \int_{\vartheta=0}^t I_a(t-\vartheta) \cdot f_{A^*}(\vartheta) d\vartheta \equiv I_a * f_{A^*} = f_{A^*} * I_a \quad (15)$$

(We also introduce the usual symbol '*' for convolution and using this symbol we express that convolution is commutative.)

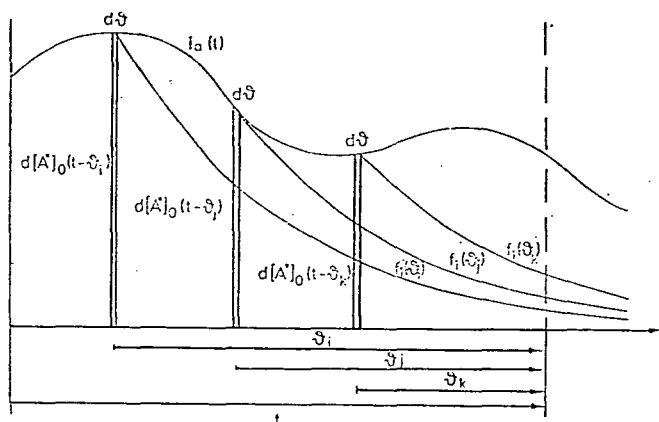


Fig. 9. Explanation of the 'convolution kinetics'

Treating the problem of the photostationary state with the method of eq. (15) we get from eq. (2) and with $I_a = I_{a0} = \text{const.}$

$$[A^*]_0 = I_{a0} * f_{A^*} = \frac{I_{a0}}{n} [1 - \sqrt{\pi} \cdot \gamma \cdot \exp(\gamma^2) \cdot \text{erfc}(\gamma)] \quad (16)$$

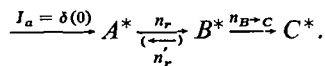
in accordance with FÖRSTER's result [21], which was derived from other considerations.

In our derivation of convolution kinetics we made no restriction on a certain decay law. If the new kinetics is correct it must be generally applicable. Indeed, with all problems without time dependent rate constants the differential-equation-method gives the same results as the convolution kinetics. But only the convolution kinetics is claimed to be universally applicable. Convolution in the case where the excitation cannot be taken as a δ -function was probably introduced to photophysics by BENNETT [22]. Moreover, if a species B is not excited by irradiation but is formed by a chemical or physical process such as energy transfer, we get $[B^*](t)$ by convolution of its 'ideal decay function', i.e. the response on δ -excitation, with the rate function of its formation. Thus the expression for f_{B^*} in eq. (6) can also be derived as follows

$$[B^*] = \exp(-n't) * \sqrt{\frac{n}{t}} [A^*].$$

Here $\exp(-n't)$ is the ideal decay function of B^* and the rate of formation function can be taken as explicitly given function of time, using eq. (2). In such case a solving eq. (5) involves the same integral as the convolution. Generally this is not the case and convolution must be applied.

Finally let us look at examples of how energy transfer can be dealt with in multi-process mechanisms.



First we neglect the process with rate constant n'_r . The species A^* is formed by δ -flash excitation (at time $t=0$) and will decay simply exponential if all its depopulation processes have time-independent rate constants the sum of which is n . One of these processes is the formation of B^* with the rate constant n_r . The depopulation of B^* happens both analogously to A^* with the sum of rate constants n' and by energy transfer $n_{B \rightarrow C}$. — With the decay function of A^* which is $g_A = \exp-(nt)$ the time dependence of B^* can easily be calculated using eq. (2) for simplicity

$$g_{B^*} = n_r \exp-(nt) * \exp-(n't + 2\gamma' \cdot \sqrt{n't}).$$

Now we ask for the expressions corresponding to g_{A^*} and g_{B^*} if the back reaction from B^* to A^* with rate constant n'_r takes place additionally. We get two simultaneous integral equations

$$h_{A^*} = \exp-(nt) * [n_r \cdot h_{B^*} + \delta(0)]$$

$$h_{B^*} = \exp-(n't + 2\gamma' \cdot \sqrt{n't}) * n_r \cdot h_{A^*}$$

because the time function h_{A^*} cannot be calculated without the knowledge of h_{B^*} and vice versa. — The simpler one of our examples can be realized with an excimer system without excimer dissociation (e.g. pyrene) and the more complicated case with most other excimer systems; in both cases the excimer has to play the role of the donor in energytransfer to a convenient acceptor (e.g. one of the various rhodamines if the pyrene excimer is the donor).

*
* *

The financial support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

References

- [1] Förster, Th.: Ann. Phys. **2**, 55 (1948).
- [2] Förster, Th.: Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
- [3] Maksimov, M. Z., I. M. Rozman: Opt. Spektr. **12**, 337 (1961).
- [4] Galanin, M. D.: Soviet Physics-JETP **1**, 317 (1955).
- [5] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst., Akad. Nauk. SSSR **12**, 3 (1960).
- [6] Waite, T. R.: Phys. Rev. **107**, 463 (1957).
- [7] Gösele, U., M. Hauser, U. K. A. Klein: Z. Physik. Chem. NF. **99**, 81 (1976).
- [8] Klein, U. K. A., et al.: Acta Phys. et. Chem. Szeged (to be published).
- [9] M. D. Cohen, Ludmer, A., Y. Yakhot: Chem. Phys. Lett. **38**, 398 (1976).

- [10] *Bennett, R. G.*: J. Chem. Phys. **41**, 3037 (1964).
- [11] *Mataga, N., H. Obashi, T. Okada*: J. Phys. Chem. **73**, 370 (1969).
- [12] *Birks, J. B.*: J. Phys. Proc. Roy. Soc. B ser 2, 946 (1968).
- [13] *Abramowitz, M., I. A. Stegun*: 'Handbook of Mathematical Functions'.
- [14] *Ketskeméty, I., J. Kušba*: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 239 (1974).
- [15] *Berlman, I. B.*: Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds, Academic Press, New York, London (1973).
- [16] *Birks, J. B.*: Photophysics of Aromatic Molecules Wiley-Interscience, New-York, London, Sydney (1970).
- [17] *Gösele, U., M. Hauser, U. K. A. Klein, R. Frey*: Chem. Phys. Lett **34**, 519 (1975).
Klein U. K. A., R. Frey, M. Hauser, U. Gösele: Chem. Phys. Lett **41**, 139 (1976).
- [18] *Dexter, D. L.*: J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- [19] *Weller, A.*: Z. Phys. Chem. NF. **13**, 335 (1957).
- [20] *Hauser, M. U. K. A. Klein*: Acta Phys. et Chem. Szeged **19**, 363 (1973).
- [21] *Förster, Th.*: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck Ruprecht, Göttingen, (1951).
- [22] *Brnnett, R. G.*: Rev. Sci Instr. **31**, 1275 (1960).
- [23] *Hauser, M., G. Heidt*: Z. Phys. Chem. NF. **69**, 201 (1970).

ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

М. Хаузер, Р. Фрей, У. К. А. Клеин и У. Гёзеле

Если время затухания флуоресценции акцептора меньше чем у донора, тогда зависимость времени флуоресценции акцептора описывается функцией ДАВСОНА.

При исследовании системы пирен (донор) и перилен (акцептор) в водных растворах при различных вязкостях стало необходимым обобщение теории ФЕРСТЕРА, и нужно было учитывать диффузное движение по объему.

При описании кинетики переноса энергии применен метод конволюционной кинетики. Новую теорию можно более широко использовать, чем общепринятую, по методу дифференциальных уравнений.

NONLINEAR ABSORPTION OF CHLOROPHYLL-a

D. LEUPOLD, S. MORY and O. HOFFMANN*

Central Institute of Optics and Spectroscopy of the Academy of Sciences of GDR,

Prospects and preliminary results of nonlinear absorption spectroscopy of chlorophyll are reported.

The nonlinear absorption is a field of laser spectroscopy. Like in the linear absorption spectroscopy the intensity change of a probing light beam travelling through a sample is measured. But whereas in the linear case the probing beam has a low intensity per definition (demand for validity of Beer's law), the range of nonlinearity begins at such intensities where measurable populations of excited states occur in this range the absorption (transmission) is a very informative function of intensity, reflecting populations, cross sections, and relaxations of excited states.

Our application of the method of nonlinear absorption to the field of chlorophyll action in photosynthesis is directed on two problems:

I. Examination of the reality of subbands of the red absorption band of in-vivo-chlorophyll.

These subbands (up to now only result of the mathematical deconvolution of the overall bandshape) [1] are attached to different absorbing forms of antenna chlorophylls and play an important role in the discussion and construction of the photosynthetic unit.

If the conception is valid, in a nonlinear absorption measurement with tunable lasers the several subbands should have a transmission behavior independent of each other (inhomogeneous broadening behaviour).

II. Study of the primary processes of reaction centre chlorophylls. In this case the measurement and mathematical analysis of the nonlinear absorption over a wide range of intensity of in-vivo-chlorophyll at fixed wavelengths with favour the PS-centres can give information on excited state absorptions and relaxations in the reaction centre molecules.

To solve these problems, numerous preliminary investigations are necessary, including for example the stability behaviour of chlorophyll or intact plants under high intensity irradiation, including the overlap of spectral changes from antenna molecules and reaction centre molecules as well as the search for several causes of real or virtual inhomogeneous broadening.

* Biology section of the Humboldt-University of Berlin, 104 Berlin Invalidenstr. 41.

As a first step in this field, we investigated the nonlinear absorption of chlorophyll solutions, chloroplastsuspensions, and intact plants at the wavelength of the ruby laser (694 nm). The experimental device is shown in Fig. 1, parts of the results are shown in Fig. 2 and Fig. 3.

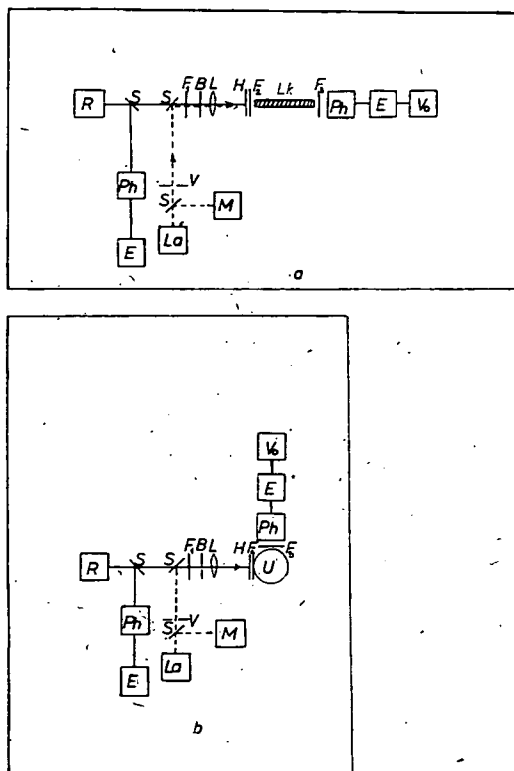


Fig. 1. Device for nonlinear absorption measurement
a with guide cable (Lk)

b with integrating sphere (U)

B: diaphragm, E: electrometer, F: filters; H: sample holder, L: lens, La: He-Ne laser, M: power meter, Ph: photocell, R: Q-switch ruby laser, S: mirrors, V: shutter, Vo: digital voltmeter

The curves give clear hints to excited state absorptions for in-vivo-chlorophyll-a as well as in-vivo-chlorophyll-a with a cross section greater than the corresponding cross section of the ground state absorption ($\sigma_2(694 \text{ nm}) > \sigma_1(694 \text{ nm})$) [2]. It is not yet decided whether the excited state absorption of in-vivo-chlorophyll belongs to the antenna molecules or to the reaction centre molecules.

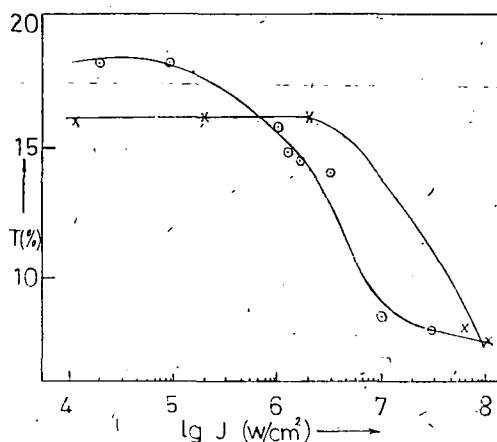


Fig. 2. Intensity dependent transmission of chlorophyll-a in ethanol (x) and in dioxane (•) at 694 nm

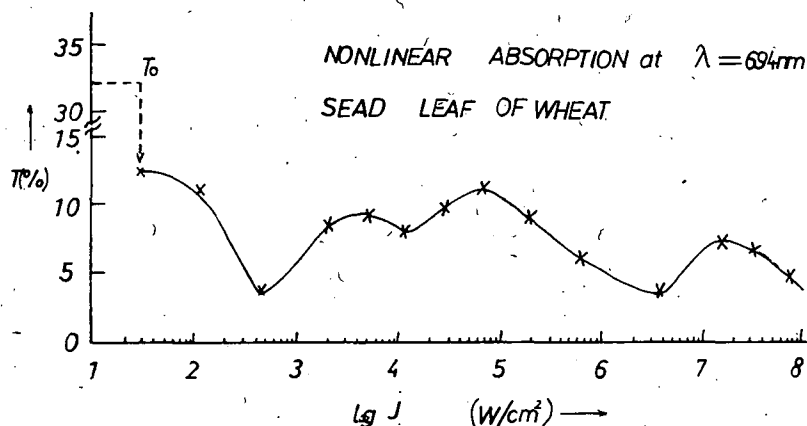


Fig. 3. Intensity dependent transmission of an intact plant (leaf of wheat) at 694 nm. (With reference to the signal transmission T_0 the curve as a whole is located at smaller transmission values)

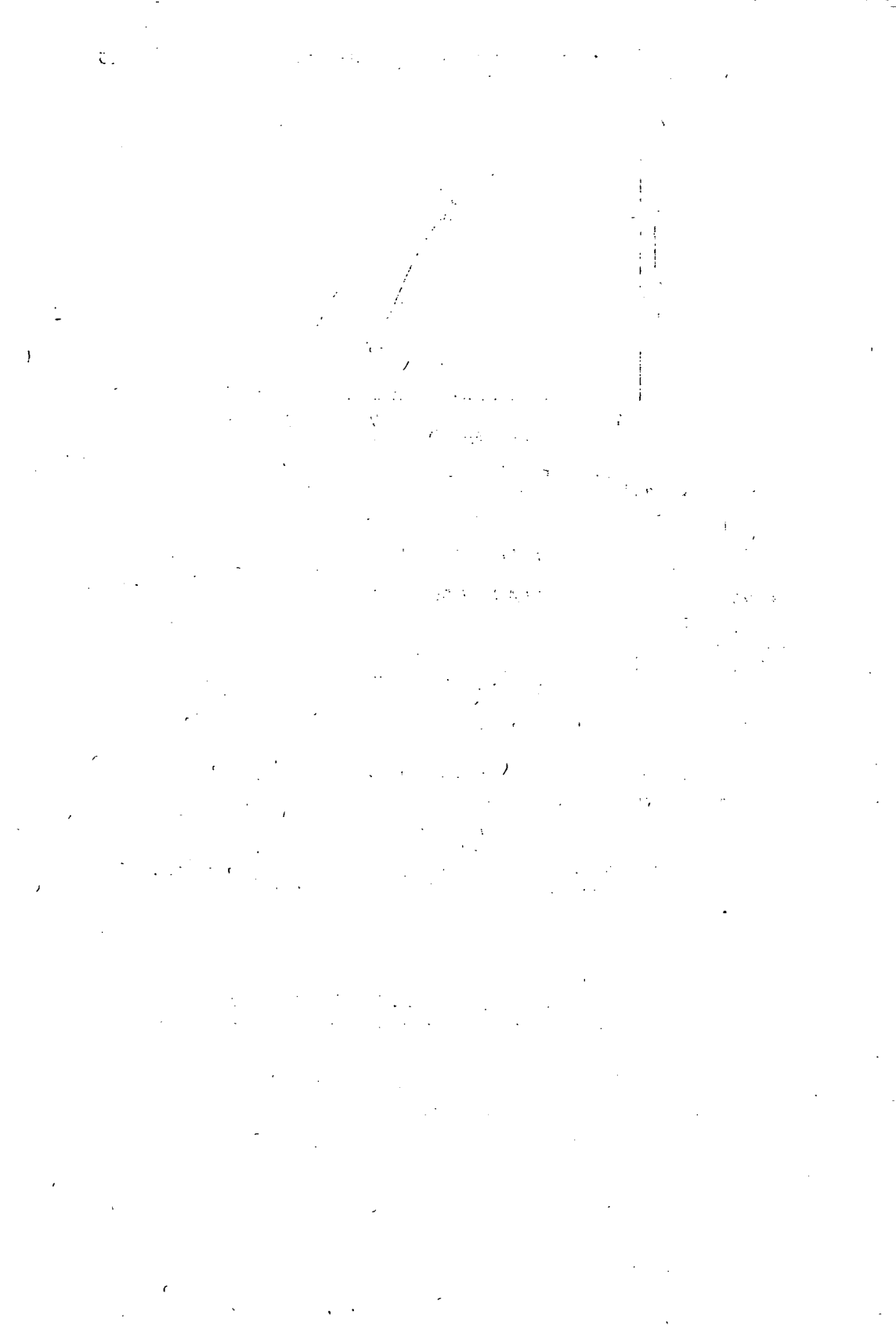
References

- [1] Szalay, L., J. Hevesi, E. Lehoczki: Acta Phys. et Chem. Szeged **19**, 403 (1973).
- [2] Leupold, D., S. Mory, P. Hoffmann, B. Hike, R. König: Opt. Commun. (to be published).

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ХЛОРОФИЛЛА *a*

Д. Леупольд, С. Мори и П. Хофман

Представлены перспективы и предварительные результаты нелинейной абсорбционной спектроскопии хлорофилла.



ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ И СВЕРХЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЛАЗЕРАХ НА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЯХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЩНЫМ АЗОТНЫМ ЛАЗЕРОМ

Ж. БОР

Институт экспериментальной физики Университета им. А. Йожефа, г. Сегед

В работе экспериментально измерено неоднородное пространственное распределение возбужденных молекул по оси возбужденной области, вызванное пространственно неоднородным насыщением усиления при сверхлюминесценции. Исследовалось влияние интерференционных эффектов возникающих при отражении от параллельных плоскостей на спектр генераций. Наблюдалась резко выраженная система колец в дальней зоне излучения лазера.

В данной работе описаны результаты исследований четырех таких явлений, которые затрудняют перестройку длины волны излучения и ухудшают качество пучка лазера на красителе, возбужденный излучением азотного лазера. В наших экспериментах мы использовали самодельный азотный лазер [1] со следующими параметрами: энергия импульса 2 мдж, полуширина импульса 9 нсек, пиковая мощность 200 квт, частота повторения 0—50 гц, полная расходимость излучения $1,5 \times 11$ мрад.

1. Усиленное спонтанное излучение (УСИ)

УСИ в английской литературе называется «amplified spontaneous emission (ASE)». В советской литературе УСИ раньше называлась сверхлюминесценцией.

Самый детальный теоретический анализ явления УСИ, применительно к лазерам на красителях, принадлежит Ганиелу и др. [2], которые рассчитали временную и пространственную зависимость интенсивности УСИ и заселенность первого возбужденного синглетного состояния $N_1(x)/N$ с учетом спектральной зависимости усиления. Зависимость $N_1(x)/N$ экспериментально не проверялась.

С целью определения пространственной зависимости относительной заселенности возбужденного состояния $N_1(x)/N$, центральную-однородную часть пучка азотного лазера мы фокусировали с помощью цилиндрической линзы на внутреннюю стенку кюветы так, чтобы ось возбужденной области не была перпендикулярна к торцам кюветы. Интенсивность накачки варьировалась с помощью стеклянных фильтров. Возбужденная область фотографировалась из направления накачки. Спонтанное излучение регистрированное фотоаппаратом мы считали пропорциональным заселенности возбужденных состояний. После соответствующей градуировки пленки мы могли определять заселенность

$N_1(x)/N$, как функцию положения по оси возбужденной области (рис. 1.). Так, как этот метод позволяет определять заселенность только в относительных единицах, поэтому согласно расчётам [2], при построении графиков мы считали, что значения $N_1(x=0)/N$ одинаковы при различных интенсивностях накачки.

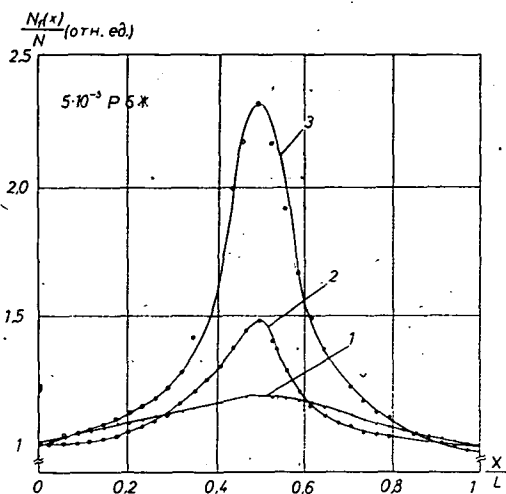


Рис. 1. Зависимость относительной заселенности возбужденных молекул по оси возбужденной области при разных плотностях накачки (длина возбужденной области

$L = 1$ см; $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л родамин 6Ж в этаноле)
 1 — $1,14 \cdot 10^6$ Вт/см², 2 — $1,7 \cdot 10^6$ Вт/см²,
 3 — $3,5 \cdot 10^6$ Вт/см²

учесть реальную геометрию возбужденной области, ослабление накачки по глубине активной среды и самопоглощение УСИ.

II. Интерференционный эффект, возникающий при отражении от параллельных плоскостей

При плавной нерестройке спектра излучения лазера или при генерации в широкополосном резонаторе, спектральная плотность излучения лазера оказывается периодически промодулированным, что является весьма нежелательным при внутрирезонаторной спектроскопии.

Интерференционный эффект мы исследовали при генерации на торцах кварцевой кюветы при поперечном варианте накачки. Типичный спектр генерации, полученный по такой схеме приведен на рис. 2. Расстояние измеренные между отдельными линиями хорошо описываются выражением $\Delta\lambda = \lambda^2 L^{-1}$ если $L = 1,83$ мм (рис. 3). Согласно нашим измерениям, оптическая толщина стенки кюветы в видимой части спектра с учётом дисперсии показателя преломления, изменяется в пределах 1,85—1,82 мм. Значит периодическая структура излу-

Экспериментальные результаты качественно подтверждают теоретические результаты [2], согласно которым при увеличении интенсивности накачки в середине возбужденной области заселенность возбужденных состояний из-за пространственно-неоднородного насыщения усиления существенно больше, чем на краях.

Подобные результаты получили и для растворов красителей родамин В и 7-диэтил-амино-4 метилкумарина. Проводили эксперименты, при которых сбоку кюветы перпендикулярно к УСИ поместили зеркала с различными коэффициентами отражения. Установили, что при увеличении коэффициента отражения зеркал максимум распределения $N_1(x)/N$ смещается к зеркалу.

Для получения количественного согласия теоретических и экспериментальных результатов в теории Ганиеля необходимо

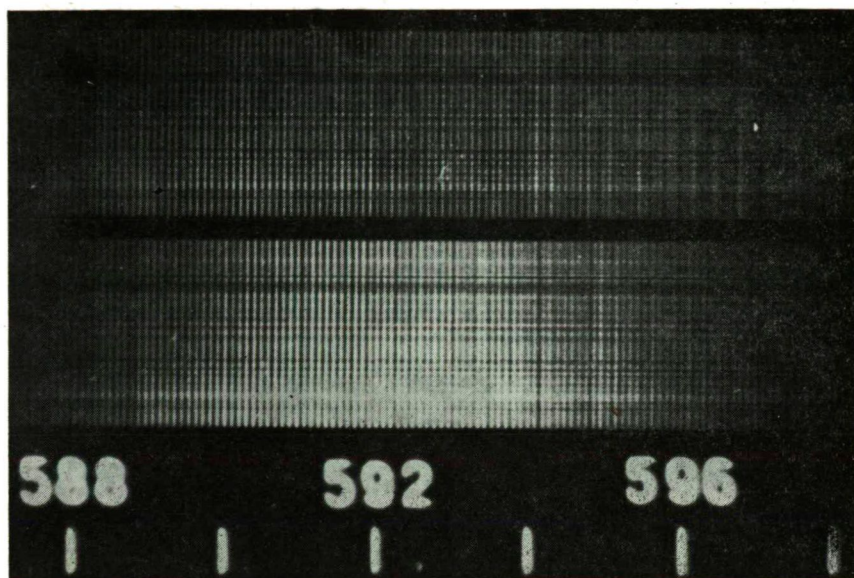


Рис. 2. Типичный спектр генерации на торцах кюветы ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л родамин 6Ж в этаноле)

чения лазера на красителе связано с тем, что стенка кюветы ведёт себя как интерферометр Фабри—Перо, то есть частотно-селективный фильтр.

Интересно то, что коэффициенты Френеловского отражения на поверхностях стенки кюветы 3,5% и 0,125% (для этанольного раствора) вызывают столь глубокую модуляцию спектральной интенсивности излучения лазера.

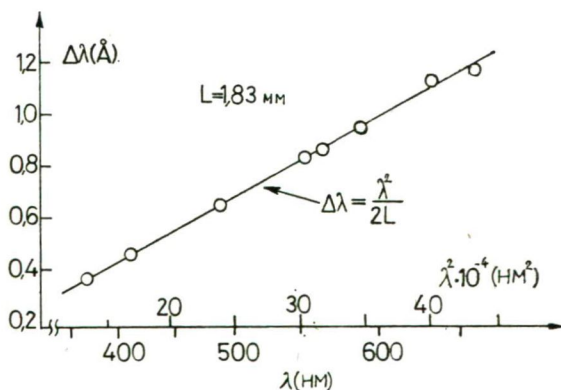


Рис. 3. Зависимость расстояния между линиями в спектре генерации на торцах кюветы от длины волны генерации

Для того, чтобы избавиться от линейчатой структуры спектра проводили специальные эксперименты, при которых с помощью выбора подходящего растворителя коэффициент преломления раствора и кварца приблизили друг к другу с точностью более чем $5 \cdot 10^{-3}$. Однако попытки были полностью неуспешны, линейчатая структура не исчезла. Поэтому при проектировании оптических элементов резонатора необходимо использовать клиновые подложки и пластинки или просветляющие покрытия.

III. Оптическое искажение активной среды

Сильное оптическое искажение активной среды связанное с неполным рассеянием тепла выделяющейся в активной среде, наблюдается при частотах повторения импульсов 10 Гц и выше [3]. В режиме одиночных импульсов также можно наблюдать оптическое искажение и оно проявляется двояко: излучение лазера на красителе отклоняется от оптической оси резонатора [4], и в ближней зоне излучения лазера, около фокальной линии цилиндрической линзы там, где интенсивность накачки наиболее высокая образуется темная менее интенсивно генерирующая область. При перемещении линзы к кювете темная область также перемещается. Образование темной области в ближней зоне по всей вероятности вызвано изменением показателя преломления раствора при изохорическом нагреве возбужденной области и различной поляризуемостью молекул красителя в S_0 и S_1 синглетных состояниях.

IV. Кольцевые картины в дальней зоне излучения

В дальней зоне излучения лазера на красителе часто наблюдаются кольца похожие на кольца интерферометра Фабри—Перо (рис. 4). Они образуются особенно хорошо тогда, когда концентрация красителя высока — коэффициент поглощения красителя на длине волны накачки порядка 100 см^{-1} или больше — и если фокальная линия цилиндрической линзы находится на внутренней поверхности стенки кюветы. В этом случае из-за больших дифракционных потерь и из-за возможной самофокусировки [5] расходимость излучения лазера большая и число наблюдаемых колец может превышать 50.

Кольцевые картины образуются вследствие того, что резонатор лазера ведёт себя как интерферометр Фабри—Перо анализирующий излучение, выходящее из кюветы. Можно показать, что угол φ_N , под которым излучение N -ого кольца выходит из резонатора определяется выражением $\varphi_N = \lambda^{\frac{1}{2}} L^{-\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{2}}$, где L — базисная длина резонатора, λ — длина волны излучения, N — порядковый номер кольца. Рис. 5 показывает хорошее совпадение экспериментальных результатов и приведённой формулы.

От кольцевых картин можно избавиться таким образом, что с помощью соответствующего расположения цилиндрической линзы высоту и глубину возбужденной области нужно сделать примерно равным и по возможности использовать раствор красителя с малой концентрацией.

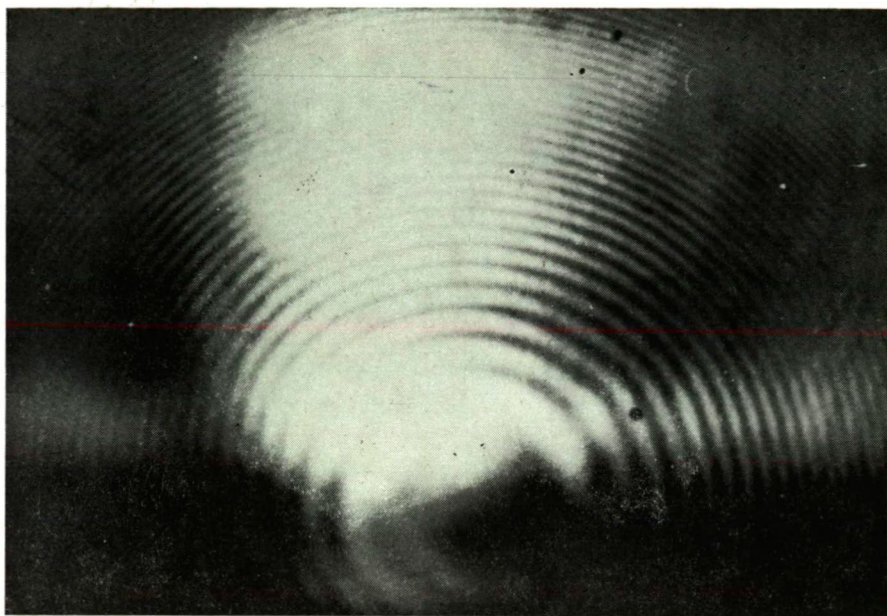


Рис. 4. Дальняя зона излучения лазера на красителе при сильной фокусировке накачки ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л родамин 6Ж в этаноле)

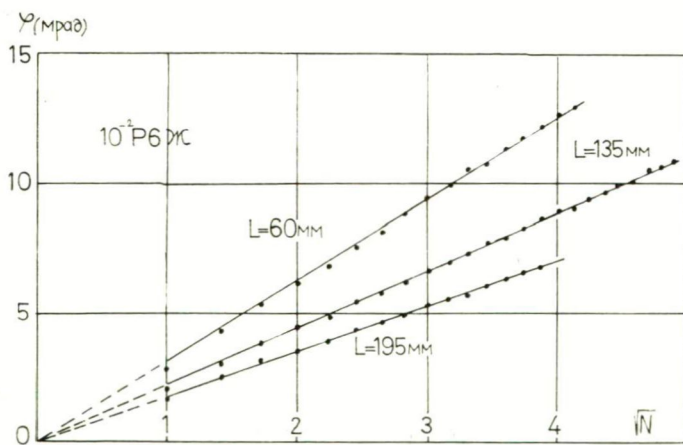


Рис. 5. Зависимость угла выхода излучения из лазера от порядкового номера кольца

Литература

- [1] Кечкемети, И., Б. Рац, Ж. Бор, Л. Козма: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 20, 191 (1974).
- [2] Ganiel, U., A. Hardy, G. Neumann, D. Treves: *IEEE Quantum Electron*, QE—11, 881 (1975).
- [3] Абакумов, Г. А., М. А. Касымджанов, В. П. Протасов, А. П. Симонов, В. В. Фадеев, Р. В. Хохлов: *ЖПС* 15, 415 (1971).
- [4] Loiko, M. M., Zs. Bor, L. Kozma, B. Rácz, I. Ketskemeti: *Optics Commun.*: 15, 173 (1975).
- [5] Белоконь, М. В.: Материалы Всесоюзной конференции: «Лазеры на основе спонжных органических соединений», Минск, 1975. стр. 54.

PECULIARITY OF LASING AND AMPLIFIED SPONTANEOUS EMISSION
OF ORGANIC DYES EXCITED BY HIGH-POWER NITROGEN LASER

Zs. Bor

The present paper reports on a direct measurement of spatially inhomogeneous dependence of the excited molecules along the axis of excited region, caused by inhomogeneous saturation of the gain in the presence of amplified spontaneous emission. The influence of etalon effects in parallel surfaces on the lasing spectra was studied. A sharp ring pattern was observed in the far field of laser radiation.

DYE LASER AS A SIX-LEVEL SYSTEM

By

A. BACZYNSKI, A. KOSSAKOWSKI and T. MARSZALEK

Institute of Physics, N. Copernicus University, Torun, Poland

Stationary solutions of kinetics equations of dye laser based on a six-level model of dye molecule are analysed. Such a model is the simplest one to account for the participation of triplet states in generating a laser. The course of triplet losses versus pumping parameter can undergo a jump at threshold which leads to the jump of photon number in the cavity. The improvement of the laser performance of dye lasers by means of an additional triplet-triplet pumping is proposed.

The mathematical description of a commonly used dye laser system is based on an approximation in which the population of higher triplet states is neglected. Usually this approximation holds when the molecular system is not exposed to strong electromagnetic fields. When the molecular system is an active medium of a dye laser this approximation is questionable because of a high number of photons in the cavity. In this case, even when the depopulation rates of higher triplets are of the order of 10^{11} — 10^{12} s^{-1} , the populations of these states cannot be neglected. The simplest model for a dye molecule which accounts for the laser action in a dye laser should be a six-level model, given in Fig. 1. Singlet electronic and vibronic states are denoted by E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , triplet states by E_5 and E_6 . The action of such a laser system was analysed in [1—3]. The quantum mechanical theory of dye lasers with a six-level model of the

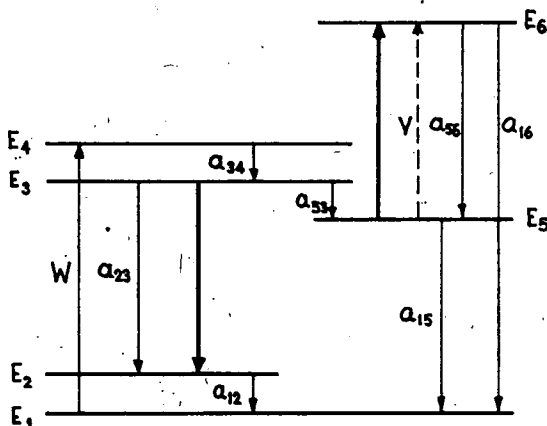


Fig. 1. Energy levels diagram of a dye molecule.

W — pumping parameter; V — additional triplet-triplet pumping parameter

active medium in adiabatic approximation leads to the system of kinetic equations describing the time evolution of photon number in the cavity and that of the populations of energy levels of the dye molecule. The stationary solution of these equations leads to the dependence of photon number n on pumping parameter W in the form

$$W = \frac{(1+an)(1+bn)}{-An^2+Bn+C}, \quad (1)$$

where

$$\begin{aligned} a &= \frac{b_1}{a_{23}+a_{53}} \left(1 + \frac{a_{53}}{a_{12}}\right), \quad b = \frac{b_2}{a_{16}+a_{56}} \left(1 + \frac{a_{16}}{a_{15}}\right), \\ A &= \frac{ab}{a_{12}+a_{53}} \left(\frac{2a_{53}}{a_{15}+a_{16}} + \frac{a_{12}+a_{53}}{a_{34}} + 2 \right), \\ B &= \frac{ab(a_{16}+a_{56})}{2\kappa(a_{12}+a_{53})} \left(\frac{a_{12}-a_{23}}{a_{16}+a_{56}} - \frac{a_{53}}{a_{15}+a_{16}} \right) - \\ &\quad - \frac{a}{a_{12}+a_{53}} \left(\frac{a_{53}}{a_{15}} + \frac{a_{12}+a_{53}}{a_{34}} + 2 \right) - \\ &\quad - \frac{b}{a_{23}+a_{53}} \left(\frac{a_{23}}{a_{12}} + \frac{a_{23}+a_{53}}{a_{34}} + \frac{2a_{53}}{a_{15}+a_{16}} + 1 \right), \\ C &= \frac{a}{2\kappa} \cdot \frac{a_{12}-a_{23}}{a_{12}+a_{53}} - \frac{b}{2\kappa} \cdot \frac{a_{53}(a_{16}+a_{56})}{(a_{23}+a_{53})(a_{15}+a_{16})} - \\ &\quad - \frac{1}{a_{23}+a_{53}} \left(\frac{a_{23}}{a_{12}} + \frac{a_{23}+a_{53}}{a_{34}} + \frac{a_{53}}{a_{15}} + 1 \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Quantities a_{ij} in (2) are transition rates indicated in Fig. 1, b_1 and b_2 are Einstein coefficients for $2 \leftrightarrow 3$ and $5 \leftrightarrow 6$ transitions, respectively and 2κ describes cavity losses. It is to be noted that quantities a , b , A , B , C depend only on molecular and cavity parameters. The transition rate a_{16} is introduced to account for processes of depopulation of higher triplets of other than $6 \rightarrow 5 \rightarrow 1$ transition.

It is shown [1—3] that there exist two main kinds of n - W characteristics: one (Fig. 2A) in which the photon number changes monotonically and continuously from value zero, typical also for three and four level systems, and the second (Fig. 2B) characteristic typical only for a six-level system, where the photon number undergoes a jump at the threshold. Depending on the choice of parameters describing a dye laser system one of the n - W characteristic is to be expected. It was shown, based on the stochastic theory [2], that the n - W characteristic given in Fig. 2B could be thought of as a phase transition analogy of the first order in a laser system.

These two types of solutions can be interpreted by means of triplet losses in the active medium. The definition of triplet losses given in [3] reads

$$T(n, W) = b_2(p_5 - p_6), \quad (3)$$

where p_5 and p_6 are populations of triplet states E_5 and E_6 , respectively. In Fig. 3 triplet losses are presented for both types of solutions. As the populations of triplet states depend not only on pumping parameters but also on the number of photons in the cavity, triplet losses depend on generation conditions. The n - W characteristic with

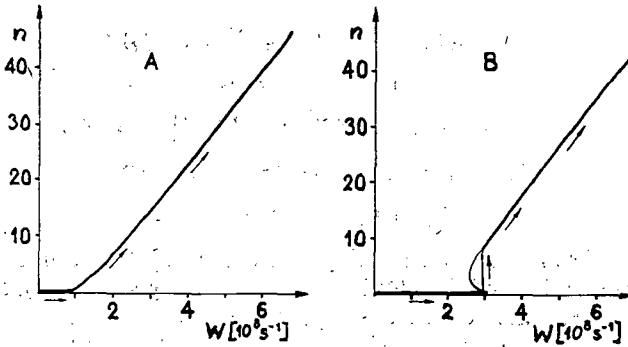


Fig. 2. Dependence of photon number n on pumping parameter W for the dye laser system characterized by $a_{12}=a_{34}=a_{56}=10^{11} \text{ s}^{-1}$, $a_{23}=2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $a_{53}=10^8 \text{ s}^{-1}$, $a_{15}=0.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $a_{16}=10^9 \text{ s}^{-1}$, $2\kappa=10^7 \text{ s}^{-1}$, $b_2=4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $b_1=1.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (A), and $b_1=10^7 \text{ s}^{-1}$ (B).

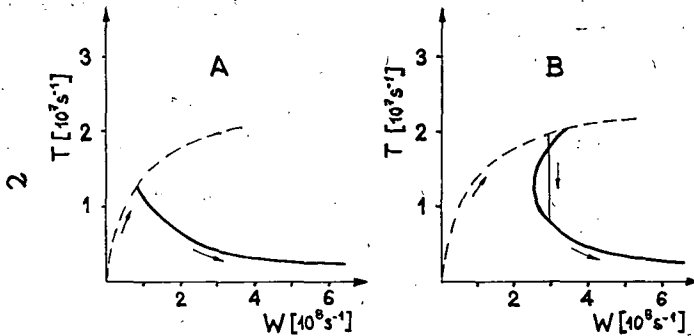


Fig. 3. Dependence of triplet losses T vs. pumping parameter W for the system specified in Fig. 2. Dashed lines are indicating the triplet losses for trivial solutions ($n=0$).

a jump at the threshold is to be expected only in such a case when triplet losses undergo a jump (Fig. 3B).

There exist a number of dye-laser systems which do not lase by flash-lamp pumping, because of the triplet losses. These losses can be reduced by means of an external photon beam which causes a depopulation of the lower triplet state. Kinetic

equations of a six-level system with additional triplet-triplet pumping have the following form

$$\begin{aligned}
 \dot{n} &= -2\chi n + b_1(p_3 - p_2)n - b_2(p_5 - p_6)n, \\
 \dot{p}_1 &= a_{12}p_2 + a_{15}p_5 + a_{16}p_6 - Wp_1, \\
 \dot{p}_2 &= a_{23}p_3 - a_{12}p_2 + b_1(p_3 - p_2)n, \\
 \dot{p}_3 &= a_{34}p_4 - (a_{53} + a_{23})p_3 - b_1(p_3 - p_2)n, \\
 \dot{p}_4 &= Wp_1 - a_{34}p_4, \\
 \dot{p}_5 &= a_{53}p_3 + a_{56}p_6 + b_2(p_6 - p_5)n - (V + a_{15})p_5, \\
 \dot{p}_6 &= Vp_5 - b_2(p_6 - p_5)n - (a_{56} + a_{16})p_6, \\
 p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6 &= 1.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Quantity V describes the $5 \rightarrow 6$ transition rate caused by the additional $T-T$ pumping. Stationary solutions of Eqs. (4) is similar to those given by (1), but parameters A , B , C and b depend also on V . Usually, the additional $T-T$ pumping improves laser performance of dye lasers, specially in systems with high triplet losses. It is to be pointed out, that the additional $T-T$ pumping may not occur exactly at the generation frequency. This fact can be easily incorporated into the present theory by introducing an additional triplet state. It seems highly probable that the additional $T-T$ pumping takes place in the usual broadband flash-lamp pumping of dye lasers.

The influence of additional $T-T$ pumping on $n-W$ characteristics is presented in Fig. 4. It is to be noted that the choice of parameters was such that with $V=0$ no laser action was possible. The influence of additional $T-T$ pumping on the laser performance of dye lasers was observed experimentally. Results of these investigations will be published elsewhere.

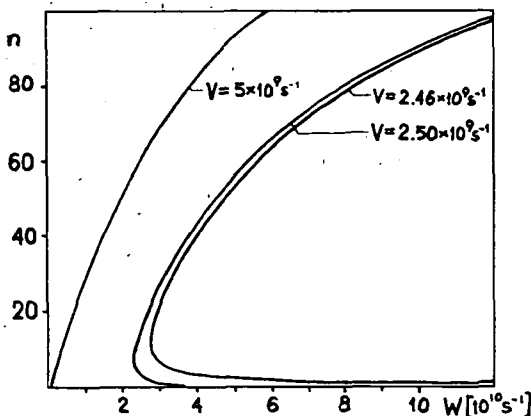


Fig. 4. The influence of additional triplet-triplet pump V on $n-W$ characteristics of stationary solutions of dye lasers. The molecular and cavity parameters have the following values: $a_{12} = a_{34} = a_{56} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $a_{23} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $a_{15} = 0.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $a_{16} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $b_1 = 8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $b_2 = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $2\chi = 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

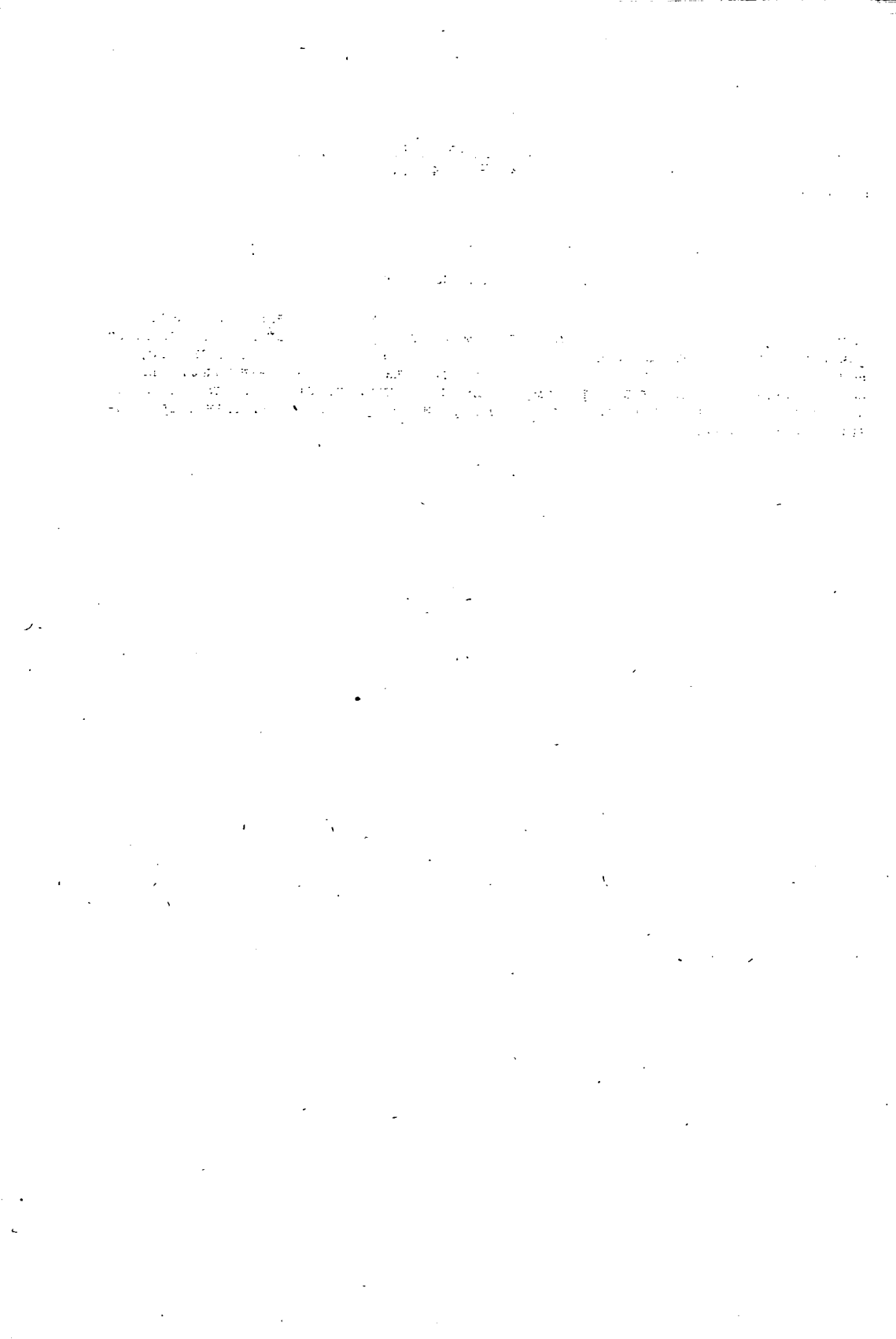
References

- [1] *Baczyński, A. A. Kossakowski, T. Marszalek: Z. Physik B23, 205 (1976).*
- [2] *Dembiński, S. T., A. Kossakowski: Z. Physik B24, 141 (1976).*
- [3] *Baczyński, A., A. Kossakowski, T. Marszalek (to be published).*

ЛАЗЕР НА КРАСИТЕЛЕ КАК ШЕСТИУРОВНЕВАЯ СИСТЕМА

А. Бачински и А. Косановски

В работе анализируются стационарные решения кинетического уравнения лазера на красителе, основанные на шестиуровневой модели молекулы красителя. Такая модель является наиболее простой, учитывающей участие триплетных состояний в генерации. Показано, что вблизи порога ход триплетных потерь в зависимости от параметров накачки может испытывать скачок, который приводит к резкому увеличению числа фотонов в резонаторе. Предложен метод улучшения характеристик лазера на красителе путем дополнительной триплет-триплетной накачки.



CHLOROPHYLL-*a* FLUORESCENCE AS A PROBE FOR LOCATING THE SITE OF BICARBONATE ACTION IN PHOTOSYSTEM II OF PHOTOSYNTHESIS

By

GOVINDJEE

Department of Physiology and Biophysics, University of Illinois, Urbana, Illinois 61801 (USA)

In addition to acting as the ultimate electron acceptor in photosynthesis, CO_2 (bicarbonate) plays another important role during the electron flow from water to the plastoquinone pool (photosystem II reactions). Bicarbonate depletion of isolated chloroplasts leads to a reversible increase in the half-time of decay of chlorophyll *a* fluorescence yield, after a brief saturating flash, from 600 μsec to 2.6 msec [1]. This is due to the slowing down of the reoxidation of Q^- to Q by about fivefold (where Q is the primary electron acceptor of photosystem II) and it explains the severalfold decrease in the relaxation rate of the S'_n to S_{n+1} states of the oxygen evolving system observed by A. Stemler, G. Babcock and Govindjee [2].

Recent chlorophyll *a* experiments of Govindjee, M. P. J. Pulles, R. Govindjee, H. J. van Gorkum and L. N. M. Duysens [3] have now provided an explanation of the five-to-tenfold decrease in the rate of electron flow under continuous saturating light. In bicarbonate-depleted chloroplasts, the chlorophyll *a* fluorescence decayed with a half-time of about 150 msec after the third and subsequent flashes, but appreciably faster after the first or the second flash of a series of brief saturating light flashes, given after a dark period. In control and bicarbonate-depleted chloroplasts resupplied with 10 to 20 mM bicarbonate, the decay was fast after all the flashes of the sequence. This was interpreted to indicate that the bicarbonate depletion causes a major block in the reoxidation of the secondary acceptor (R ; in its doubly reduced state R^{2-}) by the plastoquinone pool. This conclusion was consistent with the measurements of the DCMU (3-(3, 4-dichlorophenyl)-1,1 dimethyl urea)-induced chlorophyll *a* fluorescence yield increase in hydroxylamine-treated chloroplasts, after a series of light flashes in the presence and absence of bicarbonate. If the bottleneck reaction of electron flow in Hill reaction, which is about 20 msec in normal chloroplasts, is increased to about 105 msec, about eightfold reduction in the saturation rate of this reaction is predicted. It is suggested that the usual bottleneck reaction of the oxidation of plastoquinone (~ 20 msec) is replaced by a new bottleneck reaction of the oxidation of R^{2-} by plastoquinone pool (~ 150 msec) in bicarbonate-depleted chloroplasts.

Finally, chlorophyll *a* fluorescence yield rise in the microsecond range (interpreted to be due to the electron donation by Z to P680^+) and the decay of ESR signal II_{r} (due to the electron donation from H_2O side to Z^+) remain unchanged by bicarbonate depletion suggesting that bicarbonate action is not located on the oxidizing side of photosystem II [1].

Introduction

1. Fluorescence

Both the prompt and delayed emission from photosynthesizing plants and bacteria are due to deexcitation of the first singlet excited state of chlorophyll *a* (or bacteriochlorophyll); they both have almost identical emission spectra (see, e.g. LAVOREL [4]). The measured lifetime of the prompt fluorescence is almost linearly proportional to the quantum yield (see, e.g. [5]), and is in the nanosecond range (see, e.g. MAR *et al.* [6]). The quantum yield of chlorophyll (Chl) *a* fluorescence *in vivo* is

of the order of 0.03 and the yield of delayed emission is several orders of magnitude lower (see, *e.g.* STACY *et al.* [7]).

The difference between prompt (to be referred from now on simply as fluorescence) and delayed emission (to be referred to as DLE) lies in the steps that lead to the production of the excited singlet state; for DLE, it is mainly by the recombination of the primary products of the so-called system II light reactions, and for fluorescence, it is either by direct absorption of a quantum, or by deexcitation of higher excited states.

Measurements of Chl *a* fluorescence have been of a great value in the investigations of photosynthesis (see reviews by GOVINDJEE *et al.* [8]; GOVINDJEE and PAPAGEORGIOU [9]; GOEDHEER [10]; PAPAGEORGIOU [11]; LAVOREL [12]). The following discussion will rely mainly on the work done in our laboratory and citation to the work of other authors could be found in the cited reviews and our papers. These include measurements on the fluorescence excitation and emission spectra, fluorescence induction and polarization of fluorescence, providing information on the composition of pigment systems I and II [13–16], on the excitation energy transfer from various accessory pigments to Chl *a*, from one spectral form of Chl *a* to another [17–21]; among the different molecules of chlorophyll *a* [22–23] among different photosynthetic units of pigment system II [5–24], and from such units of system II to pigment system I [23, 25–27].

A working hypothesis (Fig. 1) is as follows. Functionally speaking, there is a *tetrapartite* arrangement. Two light harvesting assemblies I and II are connected to two reaction center complexes I and II which are in close proximity to each other. Two reaction center molecules are assumed to be “special pairs” of Chl *a* molecules but in different microenvironments (P700 and P680). The system II units are not only close to other system II units for excitation energy exchange, but also to other system I units to account for system II → system I transfer. The mechanism of energy

transfer is not yet certain but there are indications that it is by Förster's slow transfer method; other mechanisms have not yet been excluded (see [19–23, 28]). There is obviously energy exchange among system II units (see [29]) and from system II to system I units (see, *e.g.* review by PAPAGEORGIOU [11]).

The fast Chl *a* fluorescence changes in the 1 to 10 microsecond range have been used to monitor the recovery of the reaction center Chl *a* of system II (P680) from its oxidized to its reduced state (P680⁺ has been suggested to be a quencher of Chl *a* fluorescence) [30]. Chl *a* fluorescence has been used, for quite some time [31], as an indicator of the redox state of the primary electron acceptor of the system II (Q). When changes due to P680 are not significant (or not being monitored) reduction of Q leads to an increase in the Chl *a* fluorescence yield and its oxidation leads to a decrease in this yield; the decay of Chl *a* fluorescence yield in the 10 to 1,000 μ sec after a saturating light flash,

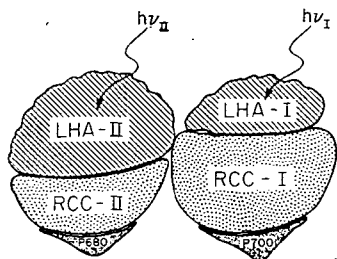
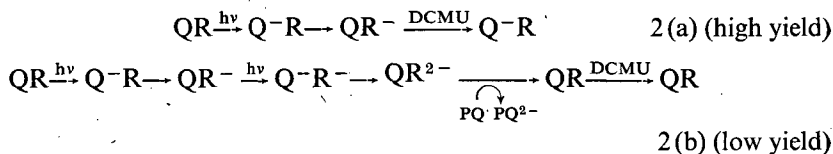


Fig. 1. A functional model for the two photosystems of photosynthesis. LHA, light-harvesting assembly; RCC, reaction center complex; P680, reaction center chlorophyll *a* of pigment system II; P 700, Reaction center chlorophyll *a* of pigment system I. There is no experimental evidence that two physically separable LHA's exist in chloroplasts. LHA I and II indicate contribution of the antenna complex to each photosystem

and measured with weak flashes is used to monitor the reoxidation of Q^- to Q [31]. Equation (1) summarizes these events:

- 1 (a) $P680 + h\nu \rightarrow P680$ excitation of reaction center II
- 1 (b) $P680^+ \cdot Q \rightarrow P680^+ \cdot Q^-$ charge separation; low fluorescence yield
- 1 (c) $Z \cdot P680 \cdot Q^- \rightarrow Z^+ P680 \cdot Q^-$ recovery of $P680$; high fluorescence yield
- 1 (d) $Z^+ \cdot P680 \cdot Q^- \cdot R \rightarrow Z^+ P680 Q \cdot R^-$ recovery of Q ; low fluorescence yield

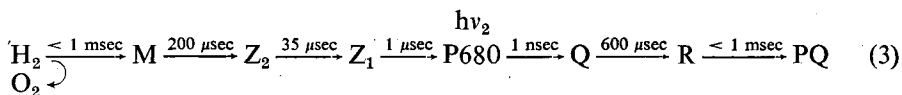
Chlorophyll *a* fluorescence changes induced by the addition of DCMU (which is suggested to block electron flow from Q^- to the next intermediate (R) in the electron transport chain) to chloroplasts already treated with hydroxylamine (which donates electrons to the oxidized form of the first electron donor, Z , to $P680^+$), and after they have been exposed to a series of flashes have been used to infer the existence of R between Q and the plastoquinone pool [32]. After odd number of flashes, DCMU induces high fluorescence yield, but after an even number of flashes, this yield is low. This can be understood by Eq. (2).



The antagonistic effect of light absorbed in pigment system I and II on Chl *a* fluorescence has supported the existence of two light reactions — two pigment system scheme of photosynthesis [31, 33]. Finally, when electron flow in system II is blocked by DCMU, long term Chl *a* fluorescence can be used as an indicator of changes in chloroplast membranes [34, 35].

The system II reaction: a summary

This set of reactions, in terms of electron flow from H_2O to PQ (plastoquinone pool) may be summarized by Eq. (3) (with approximate half times of reactions):



where M is identified with the charge accumulator complex (which after accumulating 4 positive equivalents reacts with 2 molecules of H_2O to produce 1 molecule of O_2 and $4H^+$), Z_2 with an electron donor to Z_1 , Z_1 with an electron donor to $P680$, $P680$ with the primary electron donor and the energy trap, Q with the first stable electron acceptor, R with an electron donor to the plastoquinone pool (PQ).

R is suggested to operate by accepting two electrons, one at a time, from Q^- in two steps and then donating both its electrons in one step to PQ as mentioned above. In all likelihood, Q and R are both quinone type molecules, M may be a manganoprotein; the nature of Z_1 and Z_2 is not known at all but they may be also associated with manganese. To explain other results, several other unknown endogenous donors have been involved which can donate electrons to Z_2^+ , Z_1^+ and $P680^+$. At low tem-

perature cyt $t_{b_{559}}$ acts as an endogenous donor on this side. Another electron acceptor, separate from Q and labeled W, has recently been suggested by VAN BEST and DUYSSENS [36] to exist, from μsec delayed light emission measurements. There is a possibility that this may be a phaeophytin molecule and serves as the real primary electron acceptor prior to Q.

2. The bicarbonate effect

In order to appreciate the use of Chl *a* fluorescence in understanding the site of bicarbonate effect in the electron flow in system II reactions, it is instructive to provide a brief review of this effect.

WARBURG and KRIPPAHL [37] discovered that CO_2 was necessary for the Hill reaction (production of O_2 with quinone as an electron acceptor) in algae. WARBURG argued that this phenomenon and the uncertainties involved in the original ^{18}O experiments of RUBEN *et al.* [38] which had led to the belief that O_2 in photosynthesis originates in H_2O must be abandoned; instead, he suggested that O_2 originated from CO_2 . The stimulation of Hill reaction by CO_2 (or bicarbonate anion) has been studied by STERN and VENNESLAND [39], IZAWA [40], GOOD [41], HEISE and GAFFRON [42], BATRA and JAGENDORF [43], VENNESLAND *et al.* [44], and WEST and HILL [45], but no explanation of this phenomenon was obtained. STEMLER and GOVINDJEE [46—48] have shown that bicarbonate is involved in system II reactions (see [49]). However, STEMLER and RADMER [50], showed that when $\text{NaH}^{18}\text{CO}_3$ is injected into bicarbonate-depleted chloroplasts, all evolved oxygen is in $^{32}\text{O}_2$, not $^{36}\text{O}_2$. WYDRZYNSKI and GOVINDJEE [51] showed that at least one site of bicarbonate effect was on the reducing side of system II.

JURSNIC *et al.* [1] demonstrated that absence of bicarbonate causes a fivefold reduction in the decay rate of the chlorophyll *a* fluorescence yield after a brief saturating flash of light: the half-time of this decay (which is due to the decay of Q^- to Q, Q being the primary electron acceptor of system II) was increased from the normal 600 μsec to 2.6 msec (Fig. 2). This phenomenon explained the large increase in the relaxation of S_n to S_{n+1} state observed earlier by STEMLER *et al.* [2].

Bicarbonate depletion also causes a reversible inactivation of about 50% of the reaction centers of pigment system II explaining the about twofold decrease in the rate of electron flow at low light intensities, and a twofold decrease in the amplitude of the electron spin resonance signal II_{rf} due to the oxidized Z (where Z is the first secondary electron donor to the reaction center chlorophyll *a* P680) [1].

The above-mentioned effects did not explain the five-to-tenfold reduction of the Hill reaction in saturating continuous light. The bottleneck reaction under steady-state conditions in the Hill reaction has an approximate half-time of 20 msec. Therefore, to explain the five-to-tenfold reduction in the steady-state saturation rate, we must suggest that the Hill reaction has been slowed down to yield a half-time of 100 to 200 msec. A 2.6 msec step could not be of much significance for the steady-state phenomenon. GOVINDJEE *et al.* [3] have now shown that the major block caused by the absence of bicarbonate is between the component R and the plastoquinone pool; and, this reaction is slowed down to a value in the 100—200 msec range.

Absence of bicarbonate in broken chloroplasts isolated from spinach led to (a) the elimination of the oscillations, with a period of two, in chlorophyll *a* fluorescence yield after a series of saturating light flashes followed by injection of 5 μM

DCMU and 1 mM hydroxylamine [32]; (b) a slow decay of fluorescence yield after illumination with 4 sec continuous saturating blue light: At one second after this light was turned off, the variable fluorescence yield was severalfold higher in the absence than in the presence of bicarbonate; (c) a large increase in fluorescence yield, measured after 150 msec of the cessation of the third and the following light flashes, but not

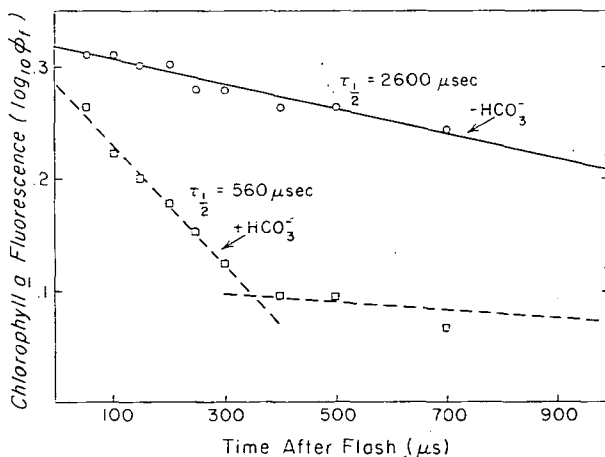


Fig. 2. Semilog plot of the decay of chlorophyll *a* fluorescence yield after saturating 10 nsec 337 nm pulse. Yield was measured with a variable delay analytic weak flash (Corning 4—96 filters; General Electric Strobotac 1538—A; neutral density filters). Photomultiplier, EMI 9558B protected with Wratten 2A and Schott RG—8 filters. *Lactuca sativa* chloroplasts were depleted of bicarbonate and resuspended in buffer as described by Wydrzynski and Govindjee [51]. Similar results were obtained with *Zea mays* chloroplasts. (After Jursinic *et al.* [1])

after the first and second flashes; and (d) a large difference in the fluorescence yield after the third minus the second flash—this difference had an approximate half-time of 150 msec. Addition of 10 to 20 mM bicarbonate to bicarbonate-depleted chloroplasts, at about pH 7.0, restored the conditions prevailing in the untreated controls. The above results have been explained by proposing that the major block in electron flow is between the component R and the plastiquinone pool to yield a rate limiting step in the range of 100 to 200 msec. This then is the explanation of Warburg phenomena in saturating light.

Slow fluorescence decay after 4 sec saturating light

JURSINIC *et al.* [1] measured the Chl *a* fluorescence decay after a brief saturating flash and showed that absence of bicarbonate caused a fivefold slowing down of the decay rate of O^- to Q in the 0.05 to 2 msec range. This range was not enough to uncover changes in the longer time region needed to explain the steady-state effects. Fig. 3 shows the decay of chlorophyll *a* fluorescence up to 3 secs. Chloroplasts with

5 μM DCMU, bicarbonate-depleted samples with 2 mM ferricyanide, bicarbonate-depleted samples resupplied with 10 or 20 mM NaHCO_3 and 2 mM ferricyanide, and control chloroplasts with 2 mM ferricyanide were exposed to a saturating pulse (4 sec) of blue light. The decay of fluorescence yield was measured after the cessation of illumination with weak flashes. The minus HCO_3^- samples showed a decay curve intermediate between DCMU and control or plus HCO_3^- samples. At about 1 sec after saturating light was turned off, the yield of the "variable fluorescence" was still 50% of that in the DCMU case, whereas in control chloroplasts, there was no "variable" fluorescence; the ratio of the yield of variable fluorescence in minus HCO_3^- plus HCO_3^- was in the range of 10–15 in several experiments. This experiment shows that bicarbonate-depleted chloroplasts are blocked in a high fluorescence state even up to 1 sec suggesting that certain reactions are slowed down beyond the msec region as suggested earlier. In order to find the site of this slow reaction, we looked at the reactions associated with the component "R" which is between Q and the PQ pool [3].

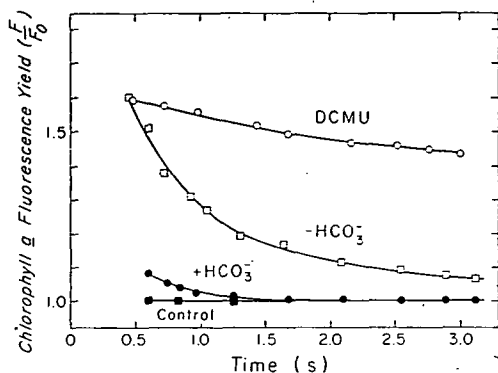


Fig. 3. Ratio of chlorophyll *a* fluorescence intensity (F) to the "0" level fluorescence (F_0) as a function of time (t) after cessation of 4 sec strong blue light illumination. Control, spinach chloroplasts suspended in phosphate buffer, pH 6.8; DCMU, control chloroplasts treated with 10 μM DCMU. Minus HCO_3^- , bicarbonate depleted chloroplasts* resupplied with 20 mM HCO_3^- .

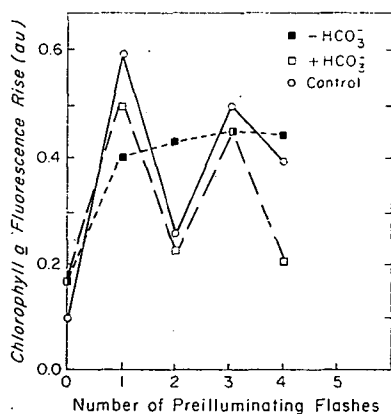


Fig. 4. 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea induced chlorophyll *a* fluorescence increase as a function of the number of preilluminating flashes. Additions as indicated. Concentrations: DCMU, 5 μM ; hydroxylamine, 1 mM; bicarbonate, 20 mM; Chl, 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$ of spinach chloroplast suspension. (After Govindjee *et al.* [3])

Oscillations in chlorophyll *a* fluorescence due to "R"

If the absence of HCO_3^- blocks or slows down the QR^{2-} to QR reaction (see Eq. 2(b)), then QR^{2-} would accumulate and the following reaction would occur upon DCMU injection: $\text{QR}^{2-} \xrightarrow{\text{DCMU}} \text{Q}^-\text{R}^-$, and the fluorescence will be high as Q^- is produced; this could, however, decay at long times. Subsequent flash could produce Q^-R^{2-} and the fluorescence will remain high. (This point is further tested in the next section.)

* Plus HCO_3^- , bicarbonate-depleted chloroplasts resupplied with 20 mM HCO_3^- .

Fig. 4 shows our results (see GOVINDJEE *et al.* [3]) on DCMU-induced chlorophyll *a* fluorescence rise under the above conditions. The open-circled curve shows oscillations in control chloroplasts confirming the data of VELTHUYS and AMESZ [32]; here, 1 mM hydroxylamine was used to block oscillations on the water side as well as to act as an electron donor. The minus HCO_3^- sample (solid squares) showed a complete absence of oscillations in three experiments we performed. Addition of 20 mM HCO_3^- was enough to restore the oscillations (open squares). Thus, these data are consistent with a block in the QR^{2-} to QR reaction. In order to further locate the site of HCO_3^- action more precisely, we measured long term fluorescence (100 to 500 msec) after a sequence of saturating flashes as described below.

Fluorescence yield after a series of flashes

If DCMU and hydroxylamine were not injected and chlorophyll *a* fluorescence yield was measured 150 msec after each flash (1 through 20), the yield was independent of flash number with and without 2 mM ferricyanide (Figs. 5A and 5B). However, in minus bicarbonate samples, the yield after the second flash was only slightly higher than after the first flash. But, the yields after the third and subsequent flashes were high whether ferricyanide was present or not. Data for minus bicarbonate samples was interpreted by the following hypothesis. After the first flash, the following reactions occur: $\text{QR} \xrightarrow{h\nu} \text{Q}^-\text{R}$ and Q^- decays to Q with a half-time of 2.6 msec (see

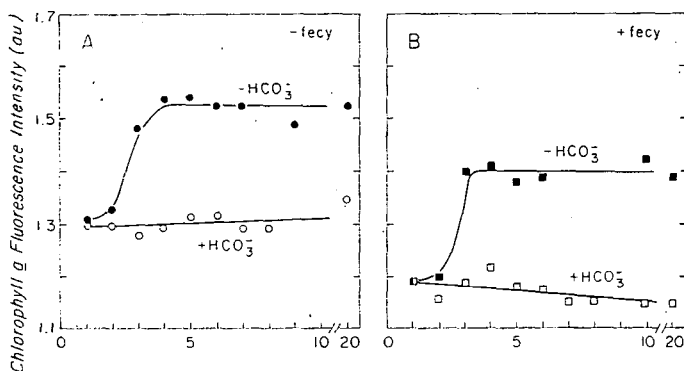


Fig. 5. Chlorophyll *a* fluorescence intensity 160 msec after the last of a series of 3 μsec saturating flashes, spaced at 30 msec, as a function of the number of flashes. Addition as indicated. Concentrations: Bicarbonate, 20 mM; Chl, 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$ of spinach chloroplast suspension. Ferricyanide, 20 mM. (After Govindjee *et al.*, 1976.)

[1]). After two flashes $\text{QR} \xrightarrow{h\nu} \text{Q}^-\text{R} \rightarrow \text{QR}^- \xrightarrow{h\nu} \text{Q}^-\text{R}^- \rightarrow \text{QR}^{2-}$ reactions occur and the fluorescence has decayed away with a half-time of 2.6 msec (last step in the above scheme). However, after the third flash:

$\text{QR} \xrightarrow{h\nu} \text{Q}^-\text{R} \rightarrow \text{QR}^- \xrightarrow{h\nu} \text{Q}^-\text{R}^- \rightarrow \text{QR}^{2-} \xrightarrow{h\nu} \text{Q}^-\text{R}^{2-}$ reactions occur and the fluorescence decays with a long half-time because of the block beyond this step, i.e. from $\text{Q}^-\text{R}^{2-} \xrightarrow{\text{PQ} \rightarrow \text{PQ}^{2-}} \text{Q}^-\text{R}$. Subsequent flashes, given after 30 msec, produce

high fluorescence as the system is blocked, in this time scale, in the Q^-R^2 -step and no further reaction can occur. Thus, these experiments show that the major block is between R and the PQ pool.

Fig. 6A and 6B show the fluorescence decay after the third flash minus that after the second flash. It is clearly shown that the fluorescence decay is slow in minus-

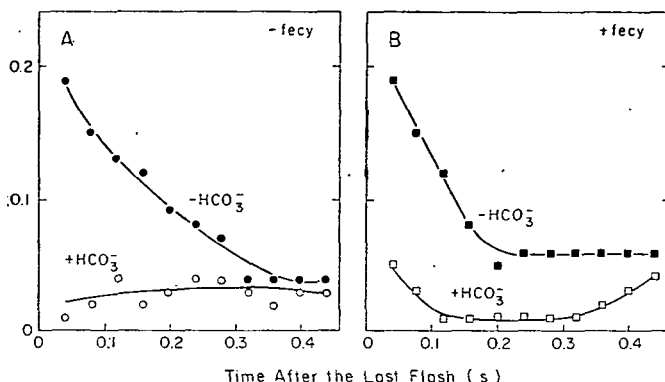


Fig. 6. Chlorophyll *a* fluorescence intensity after the third *minus* that after the second flash, as a function of time. Additions as indicated; see legend of Fig. 5. (After Govindjee *et al.* [3].)

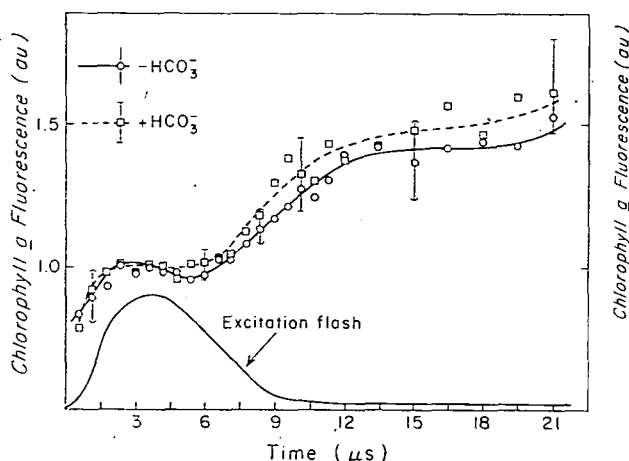


Fig. 7. Rise in chlorophyll *a* fluorescence yield during and after an excitation flash with and without 10 mM bicarbonate, normalized at $\tau = 3 \mu\text{sec}$. A trace of excitation flash intensity as a function of time is also shown. Excitation light flashes were provided by a General Radio Strobotac 1538-A through two Corning C. S. 4-96 filters. An EMI 9558 B photomultiplier protected by neutral density filters, a C. S. 2-64 and a Schott RG-8 filter combination was used. *Lactuca sativa* chloroplasts treated as described by Wydrzynski and Govindjee [51]. Similar results were obtained with *Zea mays* chloroplasts. (After Jursinic *et al.* [1])

bicarbonate samples; in plus-bicarbonate and control samples, there is no significant decay in the 100–500 msec range—the fluorescence yield is very low. At about 150 msec after the flash, the yield of fluorescence is about ten times higher in minus—compared to plus-bicarbonate samples.

It is evident from the above experiments that after the third flash, the block is a major one and $Q-R^{2-}$ decays with a half-time in the range of 100–200 msec. It was not possible to measure the exact time of this reaction here. However, unpublished experiments of R. KHANNA, GOVINDJEE, U. SIGGER, and G. RENGEL on absorption changes at 265 nm, made in long flashes, show that the decay of this change is 20 msec in control and plus-bicarbonate samples, whereas it is 100–150 msec in the minus-bicarbonate samples. In control chloroplasts, this decay is a measure of plastoquinone reoxidation, and in minus-bicarbonate samples, this decay is a measure of R^{2-} reoxidation as both “R” and PQ are quinones (M. P. J. PULLES, personal communication).

Fluorescence rise in microsecond region

Chlorophyll *a* fluorescence yield rise in the microsecond range (interpreted to be due to the electron donation by Z to $P680^+$) remained unchanged by bicarbonate depletion (see Fig. 7) suggesting that bicarbonate action is not located on the oxidizing side of photosystem II [1].

Fluorescence spectra at room and low temperatures

Fluorescence spectra at 77 K show three major bands at 685 (F685), 695 (F695) and 730 nm (F730). F685 and F695 originate mainly in pigment system II and F730 in pigment system I (see, e.g. GASANOV and GOVINDJEE [16]). If there is a change in excitation energy transfer from pigment system II to I, it is reflected in a change in the ratio of F685 + F695 to F730. The ratio of F685 + F695/F730 was the same in bicarbonate depleted and depleted chloroplasts resupplied with 10 or 20 mM HCO_3^- . Fig. 8B (after T. WYDRZYNSKI and GOVINDJEE, unpublished observations) shows the ratio of emission spectra of plus to minus HCO_3^- samples showing the absence of change in excitation energy transfer from pigment system II to I. The same results were obtained at room temperature (see Fig. 8A) where F685 is mostly from system II and emission in the 715 nm region has a relatively stronger contribution from pigment system I.

Concluding remarks

Our experiments have now established that the bottleneck reaction in minus-bicarbonate sample is about 150 msec and is due to slow reduction of PQ by R^{2-} . These data explain, for the first time, the inhibitory effect of the absence of HCO_3^- on the steady-state Hill reaction in saturating continuous light. Thus, measurements on Chlorophyll *a* fluorescence have yielded information on the major site of action of bicarbonate on the electron flow in system II reactions. In addition, fluorescence experiments have also shown that bicarbonate does not affect electron flow from Z to

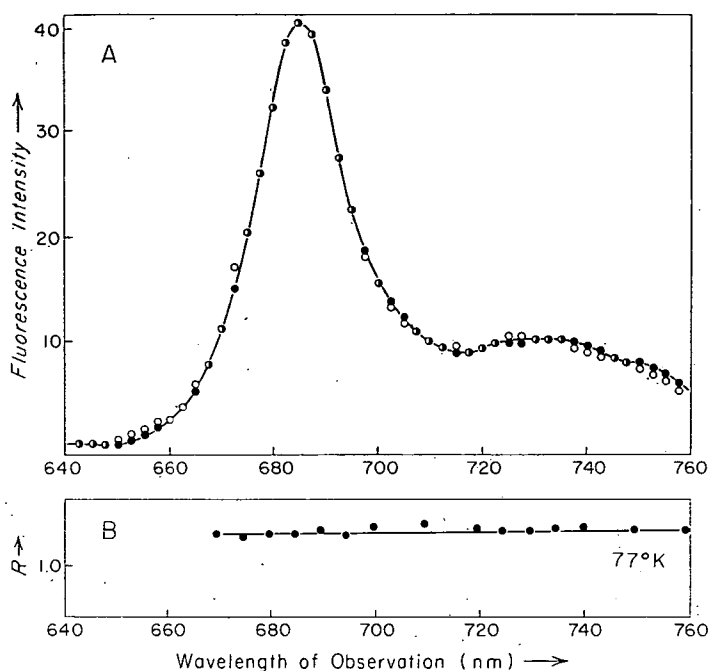
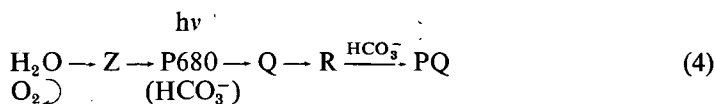


Fig. 8. (A). Emission spectra at room temperature under anaerobic conditions (N_2 atmosphere). ●, minus HCO_3^- ; ○, plus 10 mM HCO_3^- . Curves normalized at 685 nm; average of two spectra for each treatment; λ excitation, 435 nm with 24 nm slits, and Corning 4-96 filter; observation, 3.3 nm slit width; Corning C. S. 2-58 filter before the monochromator. Photomultiplier, EMI 9558B; $[Chl]$, $10 \mu g\ ml^{-1}$ of *Zea mays* chloroplast suspension. Assay medium, 0.05 M phosphate buffer, pH 6.8; 0.25 M NaCl; 0.04 M Na acetate. Same results were obtained with *Lactuca sativa* chloroplasts. (After T. Wydrzynski and Govindjee, unpublished observations of 1973.)

(B). Ratio of relative fluorescence yield at 77 K between plus HCO_3^- and minus HCO_3^- samples as a function of wavelength of observation. Conditions same as in (A) above; samples were frozen in dark under N_2 atmosphere. (After Wydrzynski and Govindjee, unpublished observations)

P680, and that it does not change the spillover of excitation energy from pigment system II to I. The slowing down of electron flow from Q^- to R may only be a consequence of block between R and PQ. In brief, we may write system II reaction as follows:



References

- [1] Jursinic, P., J. Warden and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **440**, 322 (1976).
- [2] Stemler, A., G. Babcock and Govindjee: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **71**, 4679 (1974).
- [3] Govindjee, M. P. J. Pulles, R. Govindjee, H. J. Van Gorkum, and L. N. M. Duysens: *Biochim. Biophys. Acta* (submitted).
- [4] Lavorel, J.: *Prog. Photosynth. Res.* **2**, 883 (1969).
- [5] Briantais, J. M., H. Merklo and Govindjee: *Photosynthetica* **6**, 133 (1972).
- [6] Mar, T., and Govindjee: 271—281, 1972.
- [7] Stacy, W. T., T. Mar, C. Swenberg and Govindjee: *Photochem Photobiol.* **14**, 197 (1971).
- [8] Govindjee, G. Papageorgiou and E. Rabinowitch: in *Fluorescence* (G. G. Gaibault, ed.), Marcel Dekker, Inc. 1967 pp. 511—564.
- [9] Govindjee, G. Papageorgiou: *Photophysiol.* **6**, 1 (1971).
- [10] Goedheer, J. H. C.: *Ann. Rev. Pl. Physiol.* **23**, 87 (1972).
- [11] Papageorgiou, G.: in *Bioenergetics of Photosynthesis* (Govindjee, ed.), Academic Press, N. Y., 1975, pp. 319—371.
- [12] Lavorel, J.: Personal communication; to be published in a book being edited by J. Barber: *Topics in Photosynthesis*, Vol. 2, Elsevier Pub., Amsterdam, 1976.
- [13] Cederstrand, C. N. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **120**, 177 (1966).
- [14] Govindjee: in *Currents in Photosynthesis* (J. B. Thomas and J. H. C. Goedheer, eds.), Ad Donker Publ., Rotterdam, 1965 pp. 93—103.
- [15] Mohanty, P., B. Z. Braun and Govindjee: *Plant Cell Physiol.* **13**, 81 (1972).
- [16] Gasanov, R. and Govindjee: *Z. Pflanzenphysiol.* **72**, 193 (1974).
- [17] Krey, A. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **120**, 1 (1966).
- [18] Cho, F., J. Spencer and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **126**, 174 (1966).
- [19] Cho, F. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **205**, 371 (1970).
- [20] Cho, F. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **216**, 139 (1970).
- [21] Cho, F. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **216**, 151 (1970).
- [22] Mar, T. and Govindjee: *Proc. 2nd Intl. Congr. Photosynth. Res. Stresa, Italy*, pp. 271—281.
- [23] Govindjee and D. Wong: Presented at the Symposium on Excitation Energy Transfer, Prague, Czechoslovakia, June 1976.
- [24] Mar, T.: Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana USA.
- [25] Mohanty, P., B. Z. Braun and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **292**, 459 (1973).
- [26] Vandermeulen, D. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **368**, 61 (1974).
- [27] Wydrzynski, T., E. Gross and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **376**, 151 (1975).
- [28] Hipkins, M., and J. Barber: *Biochim. Biophys. Acta* (submitted).
- [29] Lavorel, J. and P. Joliot: *Biophys. J.* **12**, 815 (1972).
- [30] Den Haan, G. A., J. T. Warden, and L. N. M. Duysens: *Biochim. Biophys. Acta* **325**, 120 (1973).
- [31] Duysens, L. N. M. and H. E. Sweers: in *Studies on Microalgae and Photosynthetic Bacteria* U. of Tokyo Press, 1963, pp. 353—372.
- [32] Velthuys, B. R. and J. Ames: *Biochim. Biophys. Acta* **333**, 85 (1974).
- [33] Govindjee, S. Ichimura, C. N. Cederstrand and E. Rabinowitch: *Arch. Biochem. Biophys.* **89**, 322 (1960).
- [34] Papageorgiou, G. and Govindjee: *Biophys. J.* **8**, 1299 (1968).
- [35] Mohanty, P. and Govindjee: *Biochim. Biophys. Acta* **305**, 95 (1973).
- [36] Van Best, J. A. and L. N. M. Duysens: (to be published), personal communication.
- [37] Warburg, O. and G. Krippahl: *Z. Naturforsch.* **156**, 367 (1960).
- [38] Ruben, S., M. Rendall, M. Kamen and J. L. Hyde: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 877 (1941).
- [39] Stern, B. K. and B. Vennesland: *J. Biol. Chem.* **24**, 873 (1960).
- [40] Izawa, S.: *Plant Cell Physiol.* **3**, 221 (1962).
- [41] Good, N. E.: *Plant Physiol.* **38**, 292 (1963).
- [42] Heise, J. and H. Gaffron: *Plant Cell Physiol.* **4**, 1 (1963).
- [43] Batra, P. and A. Jagendorf: *Plant Physiol.* **40**, 1074 (1965).
- [44] Vennesland, B., E. Osilon, and R. N. Ammeral: *Fed. Proc.* **24**, 873 (1965).
- [45] West, J. and R. Hill: *Plant Physiol.* **42**, 819 (1967).
- [46] Stemler, A. and Govindjee: *Plant Physiol.* **52**, 119 (1973).
- [47] Stemler, A. and Govindjee: *Plant Cell Physiol.* **15**, 533 (1974).
- [48] Stemler, A. and Govindjee: *Photochem. Photobiol.* **19**, 227 (1974).

- [49] Govindjee, A. J. Stemler and G. T. Babcock: in Proc. 3rd Int. Congr. Photosynth. Res. Rehovot Israel, 1974, pp. 363—371.
[50] Stemler, A. and R. Radmer: Science **190**, 457 (1975).
[51] Wydrzynski, T. and Govindjee: Biochim. Biophys. Acta **387**, 403 (1975).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТА ДЕЙСТВИЯ CO_2 ВО II-ОЙ ПИГМЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ФОТОСИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА-a

Говиндйее

Кратковременное (600 мсек — 2,6 мсек) освещение хлоропластов при низком содержании CO_2 время жизни флуоресценции хлорофилла-a увеличивается по сравнению с не обработанной пробой. Это объясняется тем, что реокисление Q^- в Q приблизительно в пять раз уменьшается после обработки. Кроме этого ингибируется реокисление вторичного акцептора электрона (R^2-) при лишении CO_2 .

По нашему мнению действие CO_2 объясняется не только влиянием на окислительную сторону II пигментной системы, так как после удаления CO_2 выход флуоресценции хлорофилла-a увеличивается в микросекундной области времени ($Z^- + P680^+ \longrightarrow Z + P680$) и сигнал ЭПР Π_{VF} (перенос энергии от H_2O на Z^+) не изменяется.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИКОСЕКУНДНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОМОЩИ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В. Б. ШИЛОВ

Государственный оптический институт, 199164 Ленинград, СССР

Описан метод внутрирезонаторной спектроскопии активного вещества для измерения скоростей релаксационных процессов в молекулах красителей. Метод основан на измерении релаксационного смещения спектра в процессе развития импульса генерации. Приведены характеристические времена релаксаций для молекул родамина 6Ж.

1. Способность широкополосных лазеров к самоперестройке, обнаруженная впервые Бассом и Штейнфельдом [1], Гиббсом и Келлогом [2] и исследованная нами [3—9], может быть использована для получения количественной информации о релаксационных процессах в молекулах активной среды [7]. Такие возможности, прежде всего, связаны с высокой чувствительностью широкополосного лазера (такой лазер может быть представлен как саморегулирующаяся по наименьшим потерям система) и малым изменениям контура усиления $g(\nu)$, обусловленным релаксациями в активных молекулах, проявляющимися при высоких интенсивностях поля генерации.

Настоящее сообщение посвящено основным принципам разработанного нами [7, 8] метода определения значений вероятностей колебательных релаксаций по спектральной кинетике генерации сложных молекул в неселективном резонаторе, а также краткому обзору результатов, полученных нами этим методом (внутрирезонаторной релаксационной спектроскопии активного вещества).

2. В условиях интенсивного вынужденного излучения времена τ_α и $\tau_\gamma(\varphi)$ пребывания молекул в основном и возбужденном синглетных состояниях S и

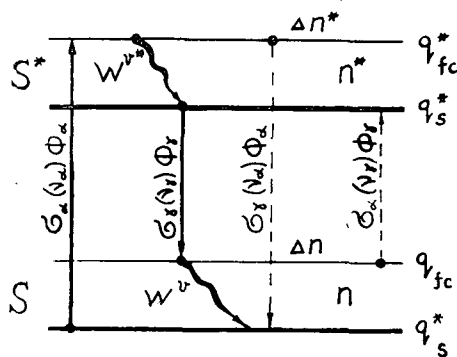


Рис. 1. Схема уровней и внутримолекулярных переходов в молекуле при генерации. σ — поперечные сечения поглощения или излучения,

Φ — плотности световых полей (индекс α относится к процессам поглощения, γ — к процессам вынужденного излучения, $W^{\nu(*)}$ — вероятности колебательных релаксаций, ν_α и ν_γ — частоты накачки и генерации соответственно, n^* и n — населенности возбужденного S^* и основного S синглетных вибронных состояний молекул, Δn^* и Δn — релаксационные измерения населенностей стационарных уровней q_s^* и q_s (q_{fc}^* — френк-кондоновские уровни)

S^* сокращаются до значений $10^{-10} \div 10^{-11}$ сек, соизмеримых со скоростями колебательных релаксаций W^v . Торможение установления бальмановского распределения молекул по колебательным уровням приводит к изменению спектра усиления $g^o(v)$, определяемого вибранными спектрами молекул и потерями в резонаторе. При этом величины отклонения Δn или Δn^* (рис. 1), а следовательно, и изменение контура усиления $g(v)$ должны определяться соотношениями вероятностей вынужденных оптических переходов к вероятностям колебательных релаксаций $\frac{\sigma_\gamma(v)\Phi_\gamma}{W^v}$ или $\frac{\sigma_\gamma(v)\Phi_\gamma}{W^{v*}}$. Очевидно, если величины этих отношений не пренебрежимо малы, то изменения Φ_γ должны вызвать смещение максимума контура усиления, которое, например, для рассмотренной ниже модели молекулы может быть представлено как

$$v_{\gamma m}(\Phi_\gamma^0) - v_{\gamma m}(\Phi_\gamma) = \frac{kT}{hn^*} \left[\left(\frac{n^*}{n} - 1 \right) \Delta n(\Phi_\gamma) + \Delta n^*(\Phi_\gamma) \right]$$

Необходимые значения величин поля Φ_γ достигаются при генерации лазеров на сложных молекулах, возбуждаемых излучением лазерных моноимпульсов с длительностью в несколько десятков наносекунд, достаточно продолжительной, чтобы не учитывать, согласно [5, 6], переходные процессы при развитии поля генерации в резонаторе и в тоже время достаточно короткой, чтобы не позволять накапливаться в исследуемом объекте большому количеству триплетных молекул или фотопродуктов, а также вносить существенные термоискажения в оптику системы. Именно такие условия наиболее благоприятны для измерения скоростей релаксационных процессов в молекулах активного вещества лазера по данным о развитии во времени спектров генерации, которые позволяют определить зависимость положения максимумов мгновенных спектров $v_{\gamma m}$ излучения от значения мгновенных плотностей поля Φ_γ в резонаторе. Связь спектральных изменений с изменениями поля в резонаторе делает такие измерения практически независимыми от формы импульсов генерации [9]. Возможность измерения пикосекундных релаксационных процессов определяется в этих условиях не сокращением времени измерений до $10^{-10} \div 10^{-11}$ сек., а соотношением между временем релаксации и характеристическим временем оптических переходов, определяемым поперечным сечением поглощения молекул и полем.

3. Методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии активных молекул могут исследоваться молекулярные релаксационные процессы в объектах, находящихся в различных агрегатных состояниях (пары, растворы, твердые тела). При этом в зависимости от постановки опытов и выбора объектов могут быть изучены как внутримолекулярные колебательные релаксационные процессы, так и межмолекулярные, связанные с взаимодействием активного центра с окружающей средой.

Заметим здесь, что колебательные релаксации, связанные с переходами между франк-кондоновскими уровнями и равновесными, должны в таких опытах приводить к красному релаксационному смещению спектра (РСС) генерации при возрастании поля Φ_γ в излучающей системе [3]. Это обусловлено уменьшением инверсии заселённости $\frac{n^*}{n}$ (рис. 1) уровней, участвующих в лазерном

переходе [8]. Анализ наших результатов [8] позволяет сделать вывод, что величина смещения спектра, а следовательно, и чувствительность таких измерений должна существенно зависеть при прочих равных условиях от крутизны спектров поглощения молекул в области генерации.*

В системах, в которых спектральная кинетика генерации определяется смещением электронных уровней, вызываемым после оптических переходов межмолекулярными взаимодействиями, должно наблюдаться синее смещение спектра излучения. Это было показано нами [3, 7] на основании представлений о влиянии межмолекулярных релаксаций на положение спектров вынужденного излучения, разработанных Бахшиевым [10] и Гронау, Липпертом и Ранном [11]. Синее смещение спектра генерации наблюдалось в [11] при исследовании кинетики излучения раствора 2-амино-7-нитрофлуорена, отличающегося ярко выраженной сольватохромией.

4. Эффективность применения метода внутривибронной лазерной спектроскопии активного вещества (метода РСС) для изучения колебательных релаксационных процессов в сложных молекулах продемонстрирована нами при исследовании спектральной кинетики генерации родаминовых красителей [7—9, 12]. На примере этих красителей впервые прямыми измерениями были подтверждены представления о внутримолекулярной энергетике сложных молекул, развитые Непорентом в [13, 14]. Согласно представлениям [13, 14] и [8], РСС связано с относительно медленной релаксационной дезактивацией возбуждённых состояний оптически активных высокочастотных полносимметричных колебаний ν_e , определяющих форму огибающих широких сплошных конфигурационных полос или соотношение интенсивностей диффузных подполос в вибронных спектрах. Скорости колебательных релаксаций по низкочастотным деформационным колебаниям ν_g в рамках модели [8, 14] настолько велики, что по этим колебаниям при всех практически достижимых мощностях поля излучения успевает установиться равновесное состояние. Подчеркнём, что, хотя колебания типа ν_g не вызывают РСС, они могут, согласно [14], оказывать на него существенное влияние, входя в смешанные состояния с колебаниями и увеличивая при этом вероятности релаксаций.

Указанные свойства колебаний иллюстрируются приведённым на рис. 2 распределением внутри вибронных

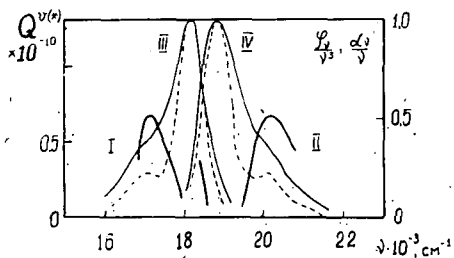


Рис. 2. Характеристические времена колебательных релаксаций молекул родамина 6Ж в этаноле. I — характеристические времена Θ_i^* релаксаций $q_{fc} \rightarrow q_s$ в зависимости от частоты генерации ν_g . II — характеристические времена Θ_i^{**} релаксаций $q_{fc}^* \rightarrow q_s^*$ в зависимости от частоты накачки ν_e . III — спектр флуоресценции, IV — спектр поглощения $\frac{\alpha_\nu}{\nu}$. Штриховыми линиями по-

казаны спектры φ_ν/ν^3 и $\frac{\alpha_\nu}{\nu}$ при температуре 77 °К. Для удобства первые максимумы «холодных» и «горячих» спектров совмещены.

* При малом перекрытии спектров поглощения и флуоресценции, если генерация наблюдается в максимуме полосы флуоресценции, рассматриваемый метод внутривибронной спектроскопии, очевидно, малоэффективен.

спектров характеристических времён релаксаций $\Theta_i^{v(*)} = \frac{1}{W_i^{v(*)}}$ молекул родамина 6Ж, пересчитанным по данным РСС раствора этого красителя в этаноле, заимствованного в [7].

В области первых максимумов колебательной структуры спектров $\frac{\phi_v}{v^3}$ и $\frac{\alpha_v}{v}$ значения Θ_i^{v*} и Θ_i^v стремятся к нулю. Это обусловлено практическим совпадением состояний q_{fc}^* и q_s^* , а также q_{fc} и q_s . Близость максимумов Θ_i^{v*} и Θ_i^v ко вторым максимумам структуры вибронных полос связана с низкой релаксационной дезактивацией высокочастотного полносимметричного колебания $\nu_1 \approx 1200 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение значений $\Theta_i^{v(*)}$ по обе стороны от вторых максимумов обусловлено возрастанием скорости релаксации при включении в смешанные состояния молекулы возбуждений по низкочастотным колебаниям типа ν_q . Укажем, что данные, полученные Врехеном [16] для родамина В и нами для семейства родаминов [9, 12], находят также непротиворечивое объяснение в рамках предложенной нами молекулярной модели РСС.

В заключение подчеркнём, что результаты, полученные методом РСС, показывают, что в сложной молекуле даже в растворе сохраняются индивидуальные свойства молекулярных колебаний, управляющих релаксационными процессами. Исследования зависимости такого рода должны быть существенны для решения сложного вопроса о взаимодействии систем молекулярных колебаний с совокупностью колебаний растворителя.

* * *

Автор считает для себя приятным долгом выразить свою признательность профессору Б. С. Непоренту за внимание к работе.

Литература

- [1] Bass, M., J. I. Steinfeld: IEEE J. Quant. Electron. QE—4, 53 (1968).
- [2] Gibbs, W. E., H. A. Kellock: IEEE J. of Quant. Electron. EQ—4, 239 (1968).
- [3] Непорент, Б. С., В. Б. Шилов: Опт. и спектр. 30 1074 (1971).
- [4] Непорент, Б. М., В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский: Опт. и спектр. 35, 535 (1973).
- [5] Непорент, Б. С., В. В. Крюков, Г. В. Лукомский, В. Б. Шилов: Опт. и спектр. 35, 531 (1973).
- [6] Непорент Б. С., В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский, В. В. Крюков: Acta Physica et Chemica Szeged. 19, 3 (1973).
- [7] Шилов, В. Б., Б. С. Непорент, Г. В. Лукомский, А. Г. Спиро, Г. Н. Антонец: Квант. электроника 2, 1885 (1975).
- [8] Непорент, Б. С., В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский: Опт. и спектр. 37, 1186 (1974).
- [9] Neporent, B. S., V. B. Shilov, G. V. Lukomsky, A. G. Spiro: Chem. Phys. Lett. 27, 425 (1974).
- [10] Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 32, 979 (1972), 39, 1079 (1975).
- [11] Gronau, B., E. Lippert, W. Rapp: Berichte der Bunsen Gesellschaft 46, 432 (1972).
- [12] Шилов, В. Б.: Кандидатская диссертация. Ленинград, (1975).
- [13] Непорент, Б. С.: Опт. и спектр. 32, 22, 252, 458, 670, 880 (1972).
- [14] Neporent, B. S.: Pure and Appl. Chem. 37, 111 (1974).

STUDY OF PICOSECOND RELAXATION PROCESSES BY NANOSECOND PULSES

V. B. Shilov

The intracavity spectroscopy of active molecules for measuring the relaxation rates of dye molecules is described. The method is based on the measurement of a relaxational shift in the process of the laser pulse development. The characteristic molecular relaxation rates for the molecules rhodamine 6G are presented.

О РАСХОДИМОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЕ С НАКАЧКОЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ЛАМПАМИ

Л. ВИЗЕ, Ф. ПИНТЕР и Л. ГАТИ

Институт экспериментальной физики Университета им. А. Йожефа,
г. Сегед

Исследовалось изменение расходимости по спектру излучения лазера на красителе с накачкой импульсными лампами. Оказалось, что расходимость излучения по спектру изменяется, а именно, расходимость на краях спектра меньше чем в центральной области, независимо от общей энергии полосы излучения лазера. Расходимость излучения линейно зависит от логарифма спектральной плотности энергии излучения. Близко к порогу генерации угловое распределение отдельных спектральных линий описывается распределением типа Коши. На основе существующих теорий лазеров на красителях и используя соотношение Соколова и Трифонова рассчитывали расходимость излучения по спектру. Расчётные и экспериментальные результаты находятся в удовлетворительном соответствии.

Экспериментально было показано нами ранее [1, 2], что видность $V(r_1, r_2)$ интерференционной картины излучения лазера на красителе полученная с помощью интерферометра Юнга и пространственная когерентность имеет спектральную зависимость. Оказалось, что видность на краях спектра меньше чем в центральной области, независимо от общей энергии полосы излучения лазера. Мы показали также, что спектрально неразрешённая интегральная степень когерентности однозначно связана с расходимостью излучения [3].

Настоящая статья посвящена последним результатам наших исследований связанных спектрально разрешённой расходимостью излучения ОКГ на красителе. Лазер на красителе в наших исследованиях состоял из следующих элементов: между плоскими зеркалами, коэффициент отражения которых 70% и 100% находилась кювета, внутренний диаметр которой был 8 мм и длина кюветы была 100 мм. Активным веществом служил родамин 6Ж в этаноле с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Питание импульсной лампы типа ИФП — 800 было осуществлено конденсатором 10 мкф. Схема лазера и измеряющей системы показано на рис. 1. Здесь L — лазер на красителе, Φ_1 — нейтральные

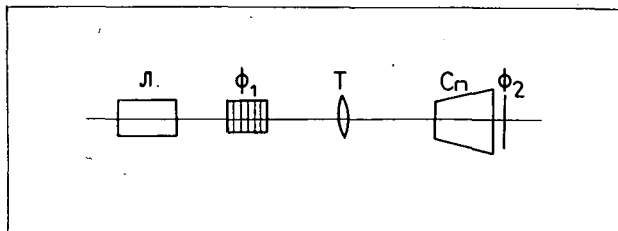


рис. 1.

фильтры для ослабления излучения лазера, T — телеобъективная система с фокусным расстоянием 180 мм, Sn — спектрограф типа СТЭ — 1, Φ_2 — фотопленка типа ORWO — NP 27, которая была градуирована специально нами [4] импульсами лазера на красителе.



рис. 2.

На щели спектрографа, в фокальной плоскости телеобъектива, из-за расходимости излучения лазера образуется пятно, некоторым распределением энергии $E=f(x)$, где x означает расстояние с некоторой точки от оси телеобъектива. На поверхности щели распределение энергии различных продольных мод появляются совместно. Полосу, вырезанную из пятна с щелью, спектрограф разрешает спектрально. Полученные спектры расходимости и распределения по энергии, определенные по почернению фотопленки групп линий в зависимости от v , показаны на рис. 2. и 3.

Угловая расходимость пучка излучения лазера 2ε была рассчитана из полуширины γ отдельных групп линий на основе формулы: $2\varepsilon = \frac{\gamma}{f}$, где f фокусное расстояние телеобъектива [5]. График полурасходимости ε , полученный из экспериментальных данных по зависимости от логарифма энергии отдельных групп линий представляет собой прямую линию в каждом случае (рис. 4). Близко к порогу генерации, отдельные функции $f(x)$ описывающие распределение энергии в группах линий имеют распределение типа Коши. Увеличивая энергию накачки, распределение по энергии осложняется.

Для обсуждения экспериментальных результатов используем теорию Эткинсона и Песа [6]. Система уравнений, описывающая изменения заселенности уровней и число фотонов в отдельных модах, следующая:

$$\frac{dn_3}{dt} = n_1 W_3 - \frac{n_3}{\tau} - n_3 \sum_m l_m \sigma_e(v) \frac{c}{\eta}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = n_3 k_{ST} - \frac{n_T}{\tau_T}, \quad (2)$$

$$n = n_1 + n_3 + n_T, \quad (3)$$

$$\frac{dl_m}{dt} = l_m \left\{ [n_3 \sigma_e(v) - n_T \sigma_{TT}(v) - n_1 \sigma_{SS}(v)] \frac{Fc}{\eta} - \frac{1}{\tau_m} \right\}, \quad (4)$$

где $\sigma_e(v)$, $\sigma_{TT}(v)$, $\sigma_{SS}(v)$ сечения соответствующих переходов, n_1 , n_3 , n_T заселенности основного, возбужденного и триплетного состояния в единице объема, F — коэффициент заполнения резонатора ($F \leq 1$), c — скорость света в вакууме, η — коэффициент преломления активного вещества, W_3 — скорость накачки, τ_m — время жизни m -овой моды в резонаторе, τ — время жизни возбужденного состояния, k_{ST} — скорость интеркомбинационной конверсии, τ_T — время жизни триплетного состояния, n — полная концентрация молекул.

Предположим, что лазер на красителе работает в стационарном режиме [6]. Предположим далее что лазер, работающий в одной продольной моде,

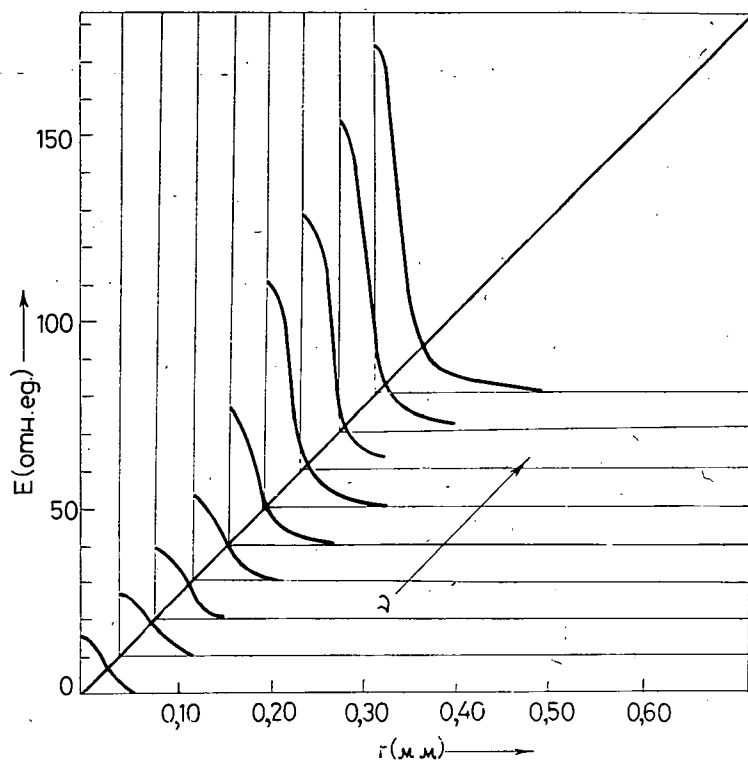


рис. 3.

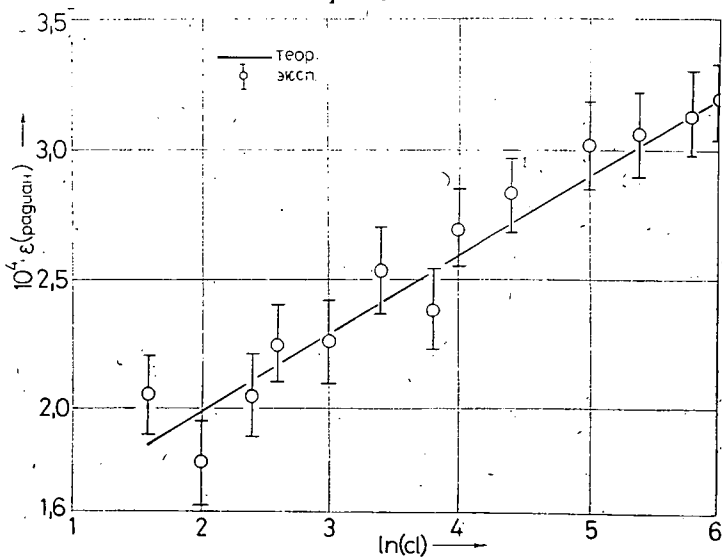


рис. 4.

отличается от лазера работающей одновременно во всех возможных модах только в том, что в резонаторе последнего число фотонов l_m в m -овой моде отличается от числа фотонов $l_m^{(1)}$ одномодового лазера только в константе D , независимой от частоты, m . е.: $l_m = \frac{l_m^{(1)}}{D}$. Остальные параметры двух лазеров пусть будут одинаковы. В случае выполнения этих предположений, систему уравнений можно решать кроме параметра W_3 и константы потери $\frac{1}{\tau_0}$, не зависящей от частоты. Так как, на основе экспериментальных данных известны ширины и краевые частоты полосы излучения лазера, поэтому у этих частот, где $l_{\nu_H} \sim l_{\nu_K} \sim 0$, сопоставляя экспериментальные и теоретические результаты, W_3 и $\frac{1}{\tau_0}$ можно определить и на основе этого, изменяя значения $\sigma_e(\nu)$, $\sigma_{TT}(\nu)$, $\sigma_{SS}(\nu)$ в области излучения лазера l_m легко рассчитывается в зависимости от m (т.е. ν). Значение константы D определяется на основе известной мощности лазера. На рис. 5 показан спектр числа фотонов импульса лазера и отнесенный к частотам ν_H и ν_K относительный полуэмпирический спектр числа фотонов. Ошибка не превышает 7%-ов. На основе известного распределения $l_{\text{отн}}$ лазера, работающего в стационарном режиме, спектральное изменение расходимости излучения можно объяснить следующим образом:

1. По Соколову и Трифонову [7] в активном веществе диаметром d и длиной L , где $L \gg d$, угловая расходимость пучка в результате одного вынужденного процесса $2\varepsilon = 2\varepsilon_0 \ln l$, где 2ε — угловая расходимость, $2\varepsilon_0 = \frac{\lambda}{d}$ — расходимость на апертурах и l — число фотонов в пучке, где $l \gg 1$.

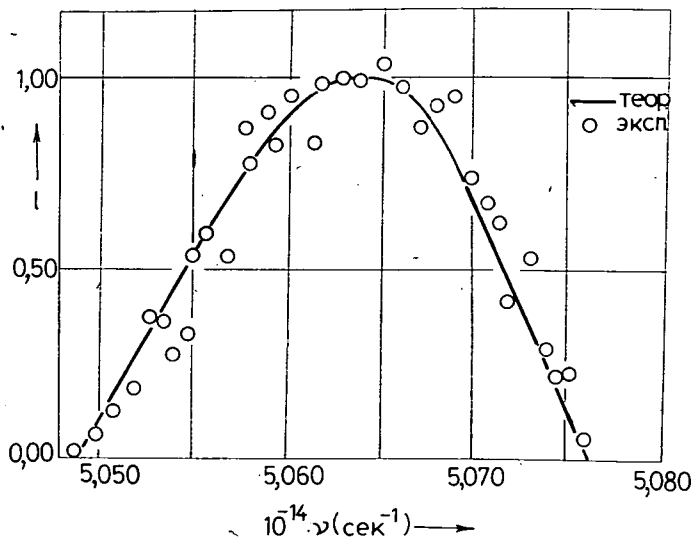


рис. 5.

2. В плоском резонаторе Фабри—Перо, после n -ого отражения, расходимость пучка 2ε по [8], с начальной расходимостью $2\varepsilon^*$ уменьшается следующим образом: $2\varepsilon = \frac{2\varepsilon^*}{n}$.
3. Минимальная расходимость в некотором пучке излучения определяется дифракцией на апертурах, т.е. $2\varepsilon_0 = \frac{\lambda}{d}$, где d диаметр кюветы и $2\varepsilon \geq 2\varepsilon_0$.
4. Если стационарное значение число фотонов l' в импульсе достигается после n_s -ого отражения, расходимость пучка излучения на основе 1. и 2., будет $\frac{2\varepsilon_0 \ln l'}{n_s}$.
5. Возможно и тот случай, когда расходимость излучения после достижения стационарного значения числа фотонов, вследствие $n_s \gg 1$ будет порядка $2\varepsilon_0$. Но во время работы лазера наблюдается расходимость, значение которой больше чем $2\varepsilon_0$, так как число фотонов выходящих из резонатора возобновляется во время одного полного прохода. Поэтому расходимость излучения лазера будет $2\varepsilon_0 \ln l$, где l число выходящих фотонов.

Выше описанные факторы, влияющие на расходимость излучения лазера можно задавать с помощью следующей формулы если $n_s \gg 1$:

$$2\varepsilon = 2\varepsilon_0 + 2\varepsilon_0 \ln l.$$

На основе этой формулы, зная $2\varepsilon_0$ и l , можно определить значение 2ε . Результаты расчётов и экспериментов показаны на рис. 4. Отклонение между экспериментальными и расчетными значениями меньше 10%-ов.

*
* *
*

Авторы выражают благодарность профессору И. Кечкемети за постоянное внимание к их работе и полезные советы.

Литература

- [1] Vize, L., F. Pintér, L. Gáti: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 107 (1972).
- [2] Vize, L., F. Pintér, L. Gáti: Acta Phys. et Chem. Szeged **19**, 417 (1973).
- [3] Смольская, Т. И., Ф. Пуштер, Л. Визе, Л. Гаму: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 305 (1974).
- [4] Vize, L., F. Pintér, L. Gáti, J. Jung: Acta Phys. et Chem. Szeged **21**, 19 (1975).
- [5] Heard, H. G.: Laser Parameter Measurements Handbook. John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney, (1968).
- [6] Atkinson, J. B., F. P., Pace: IEEE Journal of Quantum Electronics QE—9, 569 (1973).
- [7] Sokolov, I. V., E. D. Trifonov: Sov. Phys. JETP. **40**, 238 (1975).
- [8] Maitland, A., M. H. Dunn: Laser Physics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London, p. 108. (1969).

ON THE DIVERGENCE OF THE RADIATION
OF A PULSED DYE LASER*L. Vize, F. Pintér and L. Gáti*

The spectral change of the divergence of the radiation of a dye laser pumped by pulse flash lamps has been investigated. It has been found that the divergence of the radiation shows spectral changes, more exactly, the divergence is smaller on the edges of the spectrum than in the middle of it, independent of the band energy of the laser radiation. The divergence of the radiation depends linearly on the logarithm of the spectral energy density of the radiation. Near the threshold of the generation the angle-distribution of each spectral line can be described by Cauchy's distribution. The divergence of the radiation along the spectrum was calculated basing on the theory that describes the operation of the dye laser, with the help of the Sokolov-Trifonov's relation. The calculated and experimental results show a satisfactory accordance.

Из рис. 1а и 1б (кривые 2 и 4) видно, что наличие триплет-триплетного поглощения на λ_H с поперечным сечением σ_2 приводит примерно к такому же сильному уменьшению кпд генерации, как и наличие такого поглощения на λ_T с сечением Σ_2 , по сравнению с величиной кпд генерации, когда наведенное поглощение вообще отсутствует (кривая 1). Весьма интересно, что макси-

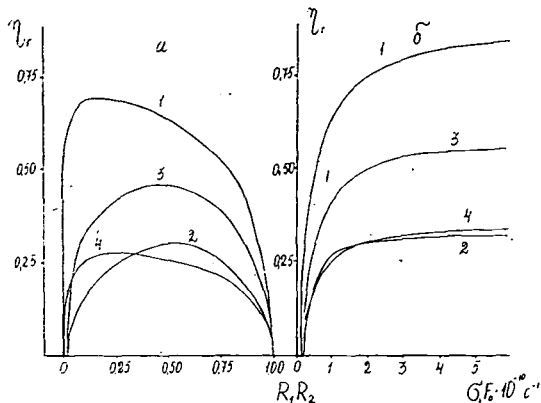


Рис. 1. Зависимость кпд генерации от значения $R_1 R_2$ (а) при интенсивности накачки $F_0 \sigma_1 = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, где σ_1 — сечение поглощения молекул в основном состоянии на λ_H , и от интенсивности накачки (б) при $R_1 R_2 = 0,35$, $L_p = 0,9$, $q = 0,07$. Номера кривых: 1. Наведенное поглощение отсутствует, 2. Триплет-триплетное поглощение на λ_H , $\sigma_2 = 0,4 \sigma_1$, 3. Синглет-синглетное поглощение на λ_H , $\sigma_3 = 0,4 \sigma_1$, 4. Триплет-триплетное поглощение на λ_T , $\Sigma_2 = 0,4 \sigma_1$.

мальные величины кпд генерации при $\sigma_2 \neq 0$ и $\Sigma_2 \neq 0$ достигаются при существенно различных значениях произведения $R_1 R_2$. Это означает, что оптимальная величина коэффициента отражения выходного зеркала при наличии триплет-триплетного поглощения на λ_H иная, чем в присутствии триплет-триплетного поглощения на λ_T .

Существенно различна также зависимость порога F_0^n генерации от величины потерь $L = \frac{1}{1} \ln \frac{1}{R_1 R_2} + L_p + q$ в резонаторе за один проход в присутствии наведенного поглощения на λ_T или на λ_H . В первом случае увеличение интенсивности накачки F_0 приводит к увеличению как коэффициента усиления, так и коэффициента потерь за счет наведенного поглощения на λ_T , поэтому зависимость F_0^n от L близка к линейной. Во втором случае при увеличении F_0 доля энергии накачки, бесполезно поглощаемой возбужденными молекулами, возрастает, так что рост F_0^n с увеличением L существенно убыстряется. Это означает, что при равных величинах наведенного поглощения на λ_T и λ_H в малооборотном резонаторе вредное влияние наведенного поглощения на λ_H на порог генерации может быть значительно больше влияния наведенного поглощения на λ_T . На рис. 1б расчетные кривые приведены для $L = 1,4$, когда увеличение

порога за счет наведенного поглощения на λ_H невелико (в 1,3 раза). Поэтому начальные участки кривых 1—4 в масштабе рисунка близки друг к другу.

Ранее [2, 3] нами для ряда ароматических и гетероароматических соединений по измеренной зависимости относительного квантового выхода флуоресценции η от мощности накачки определена интенсивность наведенного поглощения накачки на длинах волн 3-ей и 4-ой гармоник неодимового лазера ($\lambda_H = 353$ и 265 нм), но не идентифицированы возбужденные уровни, ответственные в основном за наведенное поглощение. В данной работе с помощью дополнительных экспериментов — измерений коэффициента пропускания раствора T в зависимости от мощности накачки и искажения формы импульса накачки на выходе из кюветы с раствором при высоких уровнях возбуждения — для тех же соединений и некоторых красителей определен возбужденный уровень, синглетный или триплетный, с которого происходит преимущественное поглощение накачки. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты таких экспериментов и соответствующих расчетов для растворов РОРОР и α -NPO в тетрагидрофуране. Экспериментальные зависимости η и T и форму импульса накачки на выходе из кюветы часто можно достаточно хорошо описать, предполагая наличие наведенного поглощения накачки для одних соединений только на триплет-триплетных переходах, для других — только на синглет-синглетных переходах. На рис. 2 расчетные кривые построены в предположении наличия только триплет-триплетного поглощения с сечениями $\sigma_2 = 0,95 \cdot 10^{-16}$ см² для РОРОР и $\sigma_2 = 0,22 \cdot 10^{-16}$ см² для α -NPO. Из рис. 2б видно, что при высоких интенсивностях возбуждения вершина прошедшего через раствор импульса накачки смещается в сторону переднего фронта. Это характерно для наличия триплет-триплетного поглощения на λ_H . Величины и отношение наведенного поглощения других соединений даны в предпоследнем и последнем столбцах таблицы I.

Пороги генерации P_0^H и зависимости кпд генерации от плотности мощности накачки P_0 (значение на вершине импульса и на оси сфокусированного длиннофокусной линзой пучка излучения накачки с $\lambda_H = 353$ нм и с гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении) измерялись в продольном варианте накачки в условиях, когда на эти характеристики слабо влияет концентрация раствора, и в малодобротном резонаторе ($R_1 R_2 = 0,1$ или $0,01$), когда влияние наведенного поглощения на n сравнительно велико. Расчет по-

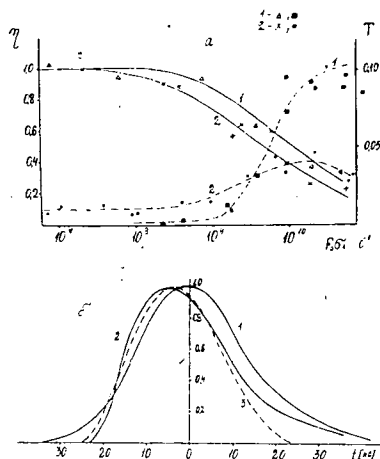


Рис. 2. а) Зависимости относительного квантового выхода флуоресценции η и коэффициента пропускания раствора T от интенсивности накачки для растворов РОРОР (1) и α -NPO (2) в тетрагидрофуране с концентрациями $3 \cdot 10^{-5}$ и $7,9 \cdot 10^{-5}$ М соответственно, длина кюветы с раствором 2 см. Сплошные и пунктирные кривые — результаты расчета на ЭВМ зависимостей η и T соответственно. б) Форма импульса накачки на выходе из кюветы с раствором РОРОР в тетрагидрофуране, концентрация $3,4 \cdot 10^{-5}$ М, длина кюветы 2 см, при малой (1), $P_0 \approx 10$ кВт·см⁻², и большой (2), $P_0 \approx 100$ МВт·см⁻², мощностях накачки. Пунктирные кривые — эксперимент, сплошные — расчет.

рога сводился к нахождению наименьшей величины интенсивности накачки, при которой интегральная вдоль оси резонатора населенность флуоресцентного уровня достигает порогового значения

$$N_3^{\Pi} = \frac{1}{\sigma_{31}} L = \frac{1}{\sigma_{31}} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{R_1 R_2} + L_p \right).$$

Величина потерь на расходимость для всех соединений была приблизительно одинаковой и равной $L_p = 1,0$. Из таблицы 1 видно, что величины порогов P_{02}^{Π} , вычисленные без учета наведенного поглощения на λ_H , для всех исследованных соединений существенно ниже измеренных P_0^{Π} . Величины порогов P_{01}^{Π} , вычисленные с учетом наведенного поглощения на λ_H , в ряде случаев (ВВО, РОРОР, уранин) хорошо совпадают с измеренными. Для перилена, акридина красного, α -NPO и других соединений учет наведенного поглощения на λ_H не приводит к удовлетворительному согласию между вычисленными и измеренными величинами порогов генерации. Это может быть связано, например, с неучетом фотоионизации молекул в результате наведенного поглощения накачки.

Таблица 1.

Генерационные характеристики активных сред

Соединение (растворитель)		$C \cdot 10^4$ [M]	$\sigma_{31} \cdot 10^{16}$ [см ²]	P_0^{Π}	P_{01}^{Π}	P_{02}^{Π}	η_r	$\frac{\sigma_2 \eta_T}{\sigma_1}$	$\frac{\sigma_3}{\sigma_1}$
				[МВт/см ²]					
1.	ВВО (бензол)	0,6	1,8	30	29	8,5	0,12	0,05	—
2.	РОРОР (циклогексан)	0,7	1,5	20	19,5	9,0	0,24	0,04	—
3.	α -NPO	30,0	0,5	> 500	50	14	—	0,12	—
4.	перилен (циклогексан)	7,0	0,4	23	9	6	0,08	1,0	—
5.	уранин (этанол)	3,5	1,8	23	18	2	0,06	0,5	—
6.	акридин красный (этанол)	2,0	1,4	60	25	20	0,24	—	1,0
7.	родамин 6Ж (этанол)	0,3	2,8	20	14	13	0,28	—	1,0
8.	9,10-дифенил-антрацен (циклогексан)	3,0	0,4	> 800	—	—	—	0,9	—
9.	N-фенилакридон (этанол)	3,0	0,4	> 800	—	—	—	0,4	—

C — концентрация раствора; σ_{31} — сечение вынужденного испускания в максимуме полосы флуоресценции; σ_1 , σ_2 и σ_3 — сечения поглощения накачки невозбужденными, триплетными и синглетно-возбужденными молекулами соответственно; η_T — квантовый выход триплетных состояний. Длина резонатора 5 см, длина кюветы с раствором 2 см. $R_1 R_2 = 0,01$ для соединений 2, 6 и 7, для остальных $R_1 R_2 = 0,1$.

Фотоионизация соединений, приведенных в таблице I (кроме красителей), а также ряда других была обнаружена [4] и изучена [5] по фотопроводимости растворов (в этаноле или тетрагидрофуране), наведенной излучением накачки. Из зависимости величины фототока от интенсивности накачки следует, что при не слишком высоких уровнях накачки (до $\sim 1\text{--}20 \text{ МВт.см}^{-2}$ для различных соединений и длин волн излучения накачки, 256 и 353 нм) фотоионизация имеет двухквантовый характер. Предполагая, что второй квант излучения накачки поглощается только синглетно-возбужденными или только триплетными молекулами и зная сечения наведенного поглощения, можно оценить эффективность фотоионизации молекул. Так, например, в предположении, что имеется только триплет-триплетное поглощение на $\lambda_H = 265 \text{ нм}$, квантовый выход фотоионизации молекул, приведенных в таблице 1, составляет $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ (по отношению к потоку излучения, поглощенному триплетными молекулами).

В заключение отметим, что наведенным поглощением на длинах волн накачки в той или иной степени обладают, по-видимому, все органические соединения, в том числе такие эффективные с точки зрения генерации излучения, как родамин 6Ж, ВВО, РОРОР, пара-терфенил и др., причем фотоионизация молекул, протекающая в результате наведенного поглощения накачки, приводит к фотохимическому распаду активных сред лазеров.

Литература

- [1] Абакумов, Г. А., Н. М. Камень, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Квантовая электроника, №5, 118 (1971).
- [2] Абакумов, Г. А., С. А. Воробьев, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Квантовая электроника, 1, 1829 (1974).
- [3] Абакумов, Г. А., С. А. Воробьев, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Квантовая электроника, 2, 155 (1975).
- [4] Абакумов, Г. А., Л. С. Подольская, А. П. Симонов, В. В. Фадаев: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по фотохимии, стр. 69, Сухуми, 1974.
- [5] Абакумов, Г. А., Л. С. Подольская, Б. И. Поляков, А. П. Симонов, В. В. Фадаев, Н. А. Фадеева: Ж П С, (в печати).

TRANSIENT PUMP ABSORPTION, GENERATION THRESHOLD AND EFFICIENCY OF DYE LASERS

G. A. Abakumov, S. A. Vorobev, L. S. Podolskaya, B. I. Polyakov,
A. P. Simonov and V. V. Fadaev

It is shown, that harmful effect of transient pump radiation absorption by excited singlet and/or triplet molecules on dye laser parameters is as important as transient laser light absorption. Transient pump absorption causes higher generation thresholds, worsens efficiencies, and also leads to stepwise two (or more) photon ionization of active molecules.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. Г. ПИКУЛИК, К. И. РУДИК и А. И. МАКСИМОВ

Институт физики АН БССР, Минск, СССР

Изучена зависимость степени поляризации по спектру генерации растворов фталимидов. Экспериментальные результаты можно объяснить на основании учета межмолекулярных ориентационных взаимодействий.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных исследованию вынужденного излучения на растворах органических соединений [1—3]. Однако исследований спектральных закономерностей поляризации вынужденного излучения в литературе нет. Нами изучалась зависимость поляризации вынужденного излучения по спектру поглощения $P=f(\lambda_b)$ [4]. Рис. 1. иллюстрирует поляризационные спектры вынужденного излучения фталимидов из указанной работы.

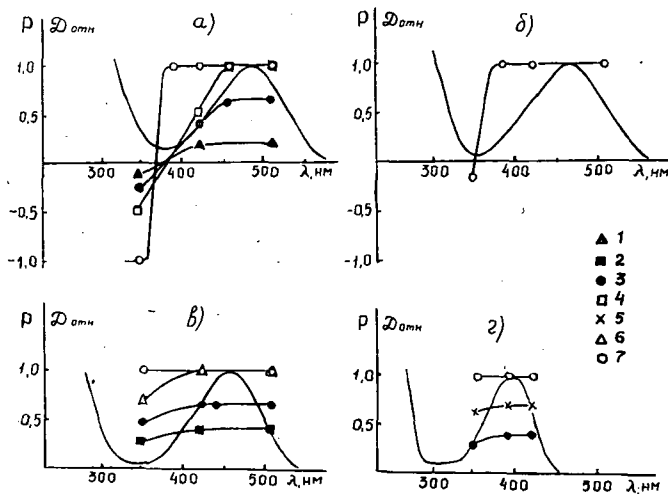


Рис. 1. Поляризационные спектры стимулированного излучения. а) — 3,6-тетраметилдиаминофталимид, б) — 3-диметиламино-6-аминофталимид, в) — 3,6-диамино-N-метилфталимид, г) — 3-амино-N-метилфталимид в растворителях: 1 — ацетон, 2 — этанол, 3 — изобутанол, 4 — октиловый спирт, 5 — этиленгликоль, 6 циклогексанол, 7 — глицерин.

Зависимость поляризации излучения генерации по полосе испускания $P = f(\lambda)$, наблюдаемая у растворов сложных молекул, впервые отмечена в работе [5].

В настоящей работе представлены дальнейшие исследования в этом направлении. На рис. 2 представлены спектры генерации и зависимости $P(\lambda)$ у 3-амино-N-метилфталимида. Видно, что для относительно маловязкого растворителя — этанола, когда абсолютное значение степени поляризации излучения генерации невелико при пороговом уровне накачки, наблюдается практически постоянство степени поляризации. Увеличение уровня накачки приводит к коротковолновому смещению полосы генерации, увеличению абсолютного значения поляризации к возникновению зависимости степени поляризации. При увеличении вязкости раствора (например 3-амино-N-метилфталимид в октиловом спирте) незначительная зависимость $P(\lambda)$ наблюдается уже и при пороговом уровне накачки, которая усиливается при увеличении мощности возбуждающего излучения. И, наконец, при использовании вязкого растворителя (глицерин) наблюдается высокое значение степени поляризации и постоянство ее по спектру излучения при различных уровнях накачки.

Аналогичные результаты наблюдались также у 4-амино-N-метилфталимида.

Возникновение зависимости поляризации по спектру генерации можно объяснить на основании учета межмолекулярных ориентационных взаимодействий. В начальный момент после возбуждения системы создается неравновесное состояние всех возбужденных молекул со средой и начинается процесс установления ориентационного равновесия. В результате этого процесса возбужденные молекулы начинают испытывать все более сильное взаимодействие с молекулами растворителя, что приводит к смещению их энергетического спек-

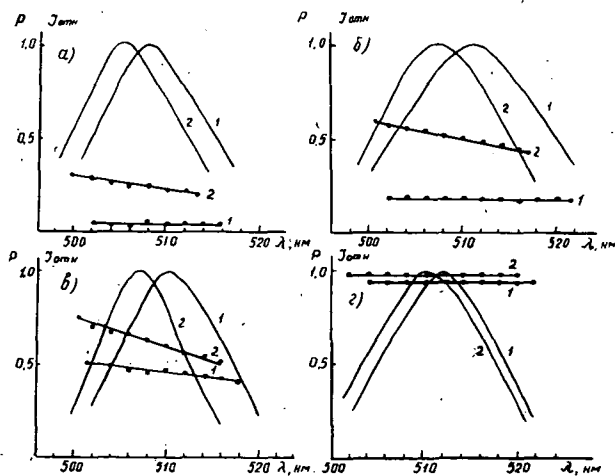


Рис. 2. Зависимость положения спектра генерации и $P(\lambda)$ 3-амино-N-метилфталимида от уровня накачки. Растворители: а) — этанол, б) — изобутанол, в) — октиловый спирт, г) — глицерин. 1 — пороговое значение энергии накачки, 2 — накачка превышает пороговое значение в 25 раз.

ра в длинноволновую сторону. Одновременно со смещением спектра начинаются спонтанные переходы в основное состояние. В отсутствии резонатора оба процесса приведут к возникновению зависимости длительности свечения по спектру флуоресценции. Наиболее значительная зависимость $\tau_{изм} = f(\nu_{исч})$ проявляется в случае $\tau_{фл} \approx \tau_p$. Если такую систему возбужденных молекул поместить в резонатор, то с процессом ориентационной релаксации уже будут конкурировать не процессы спонтанного излучения, а процессы развивающиеся в итоге быстрее (вынужденные переходы), со средним τ_r зависящим от энергии возбуждения. Это приводит к тому, что при возбуждении молекул поляризованным светом, если среднее τ_r близко к τ_p возникает зависимость τ_r по полосе излучения генерации. После момента возбуждения начинаются процессы разворота молекул от их начального положения. Долгоживущие молекулы развернутся на больший угол от исходного положения и будут обуславливать длинноволновый участок полосы генерации с относительно меньшей степенью поляризации. Короткоживущие молекулы будут ответственны за коротковолновый участок полосы генерации. Эти молекулы вследствие броуновского вращательного движения развернутся в меньшей мере и поляризация излучения будет выше. Таким образом, рассмотренный механизм объясняет зависимость поляризации излучения генерации по спектру. Эта зависимость возникает, в основном, при больших уровнях накачки. Большая энергия возбуждения, во-первых, уменьшает среднее τ_r , что увеличивает абсолютное значение поляризации [6], во-вторых, она приближает τ_r и τ_p , что приводит к появлению зависимости $P = f(\lambda)$. При малых уровнях накачки τ_r не очень сильно отличается от $\tau_{фл}$, поэтому $\tau_p < \tau_r < \tau_{фл}$ и ориентационное равновесие в возбужденном состоянии успевает установиться для всех молекул — все молекулы в среднем находятся в одинаковых условиях и наблюдаются постоянство степени поляризации по полосе генерации.

С возникновением зависимости $P = f(\lambda)$ наблюдается коротковолновое смещение полосы генерации. Этот факт также объясняется уменьшением среднего τ_r . При меньшем τ_r процесс вынужденного излучения осуществляется в условиях неполного равновесия возбужденных молекул со средой. Этим условиям соответствуют более коротковолновый спектр излучения, что впервые было обнаружено в работе [7].

Рассматриваемое явление $P = f(\lambda)$ должно также возникнуть за счет изменения τ_p при постоянном τ_r . На рис. 3 приведены результаты для 3-амино-N-метилфталимида в изобутаноле. На этом рисунке представлены спектры генераций для двух крайних температур (+20 и -80 °C), а также спектральные зависимости поляризации генерации при накачке, превышающей пороговое значение примерно в 10 раз. Для относительно высоких температур абсолютное значение степени поляризации генерации невелико и наблюдается постоянство ее по полосе генерации. С понижением температуры абсолютное значение степени возрастает и появляется спектральная зависимость $P(\lambda)$. Максимальная зависимость $P(\lambda)$ имеет место при температурах примерно равных -20 °C. Дальнейшее охлаждение раствора приводит к увеличению степени поляризации и уменьшению ее относительной зависимости по спектру генерации. Так при температуре -80 °C уже наблюдается постоянство степени поляризации по спектру генерации. При комнатной температуре при невысоких уровнях накачки $\tau_p < \tau_r$ и $P(\lambda) = const$. При охлаждении раствора увеличивается τ_p и,

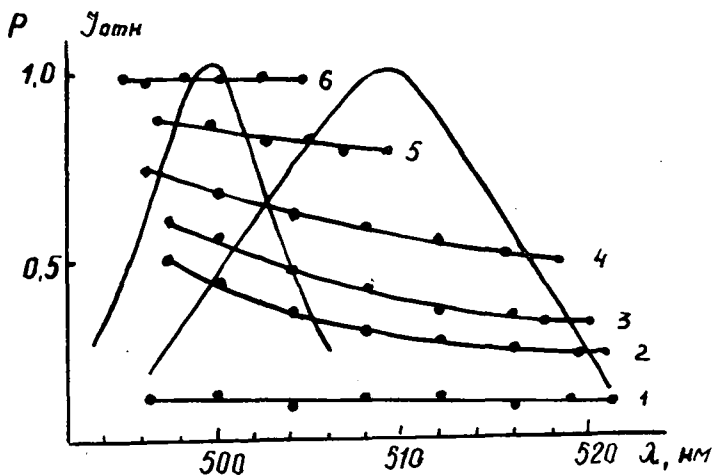


Рис. 3. Зависимость положения спектров излучения генерации и $P(\lambda)$ 3-амино-N-метилфталимида в изобутаноле от температуры раствора. t °C: — +20, 2 — -10, 3 — -20, 4 — -40, 5 — -60, 6 — -80

когда τ_p и τ_r становятся соизмеримыми, возникает зависимость $P=f(\lambda)$. При низкой температуре (-80 °C) большая вязкость раствора не позволяет возбужденным молекулам заметно развернуться, если даже зависимость длительности генерации по полосе испускания еще имеется. В этом случае $P(\lambda) = \text{const} = 100\%$. Таким образом полученные результаты подтверждают высказанные предположения о механизме возникновения спектральной зависимости поляризации излучения генерации.

Существует еще один процесс также приводящий к зависимости $\tau_r(\lambda)$ и соответственно к зависимости $P(\lambda)$. Возбуждение раствора производится линейно поляризованным излучением гармоники рубинового ОКГ. При ортогональной ориентации электрического вектора возбуждающего излучения к оси резонатора лазера различные направления по оси наблюдения находятся в неодинаковых условиях. Компонента интенсивности излучения генерации, параллельная вектору возбуждающего света, обусловлена более мощным возбуждением, поэтому плотность энергии в резонаторе для этой компоненты выше, чем для компоненты I_{\perp} . Суммарный коэффициент потерь для всех направлений одинаков. По этой причине молекулы, ответственные за излучение компоненты I_{\parallel} должны находится в возбужденном состоянии меньшее время, чем молекулы, ответственные за излучение компоненты I_{\perp} . В случае $\tau_p \approx \tau_r$ молекулы, ответственные за излучение компоненты I_{\parallel} , будут в меньшей мере испытывать взаимодействие с молекулами окружающей среды, чем более долгоживущие молекулы, ответственные за испускание компоненты I_{\perp} . По этой причине спектр компоненты I_{\parallel} должен занимать более коротковолновое положение, чем спектр компоненты I_{\perp} . Относительный сдвиг спектров компонент естественно вызовет спектральную зависимость степени поляризации генерации. На рис. 4 приведены спектры компонент I_{\parallel} и I_{\perp} рассчитанная по ним степень поляризации. Таким образом при накачке поляризованным светом в случае

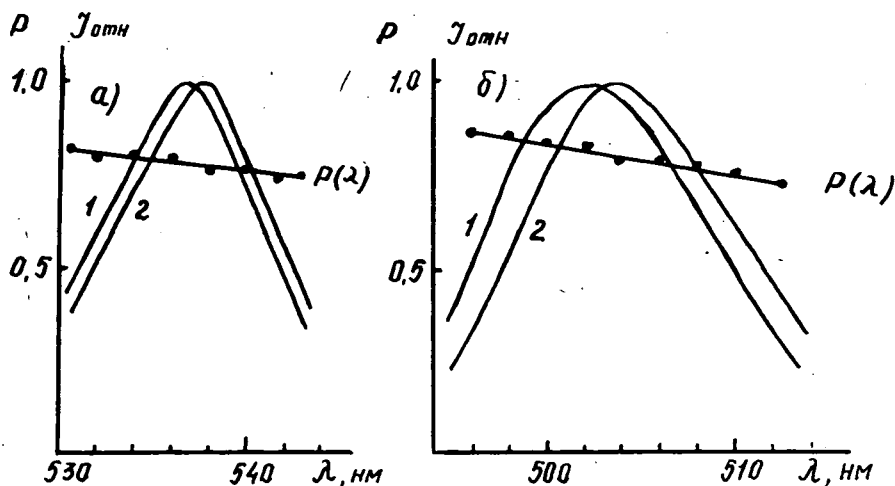


Рис. 4. Спектры компонент излучения генерации I_{\parallel} (1) и I_{\perp} (2) и $P(\lambda)$ при превышении уровня накачки над пороговым значением в 25 раз для 4-амино-N-метилфталимида и изобутаноле (а) и 3-амино-N-метилфталимида в циклогексаноле (б).

вынужденного излучения активные молекулы имеют разную длительность пребывания в возбужденном состоянии, зависящую от их расположения относительно возбуждающего вектора. Ориентационные взаимодействия в растворе долгоживущие молекулы переводят на длинноволновый край полосы излучения, а броуновское вращательное движение поворачивает их на большой угол, чем вызывается большая деполаризация излучения. Коротковолновый край полосы излучения генерации формируют молекулы с относительно меньшим τ_r и, следовательно, степень поляризации излучения для них будет выше.

Совокупность всех экспериментальных данных, дает основание считать, что релаксационные эффекты ориентационного взаимодействия определяют спектральную зависимость степени поляризации излучения генерации растворов органических соединений.

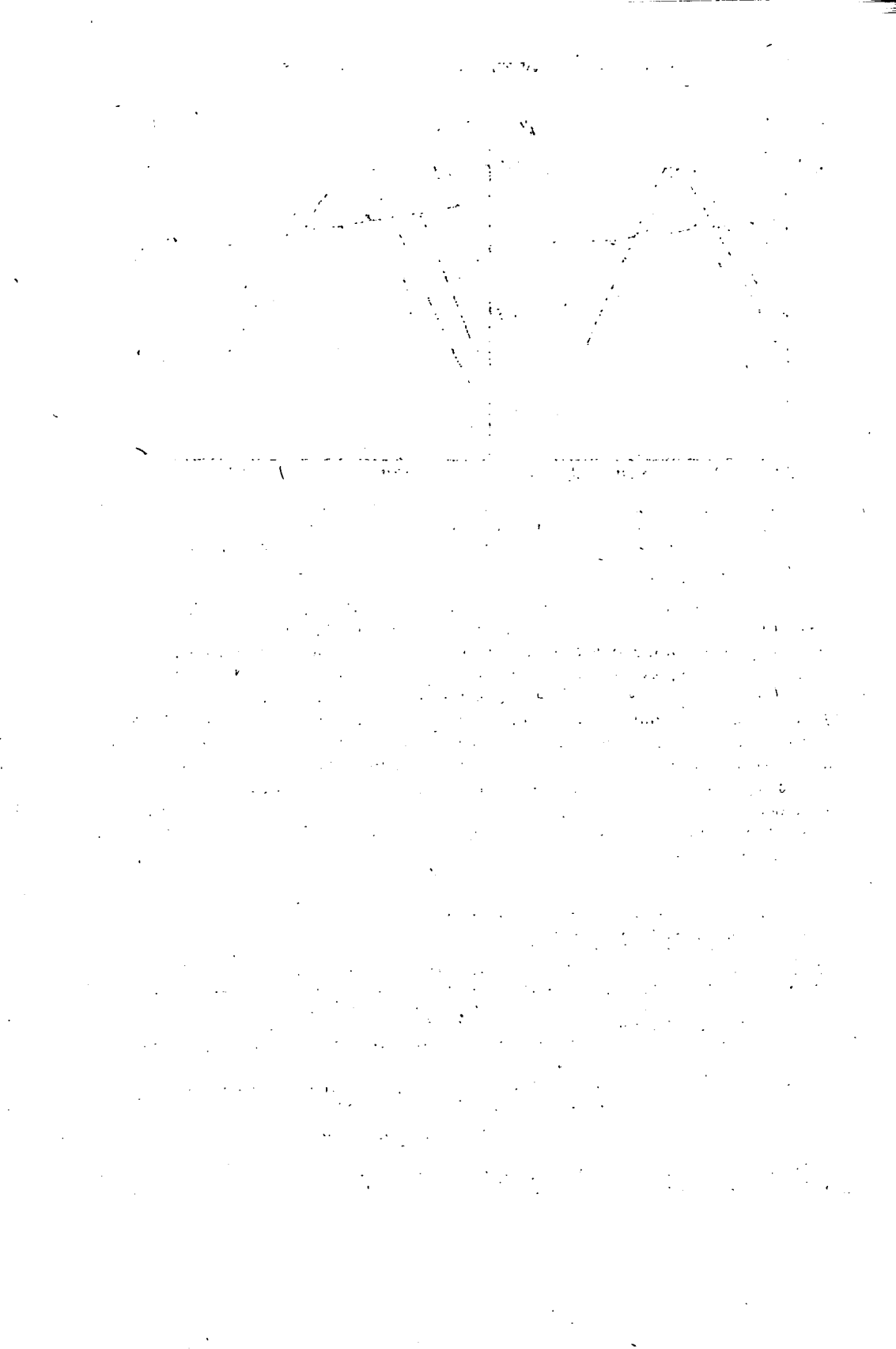
Литература

- [1] Степанов, Б. И., А. Н. Рубинов: УФН 95, 45 (1968).
- [2] Степанов, Б. И.: ЖПС 15, 359 (1971).
- [3] Shank C. V.: Revs. Mod. Phys. 47, 649 (1975).
- [4] Пикулик, Л. Г., А. И. Максимов, К. И. Рудик: ЖПС 22, 1043 (1975).
- [5] Максимов, А. И., Л. Г. Пикулик: Материалы Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений», Минск (1975).
- [6] Пикулик, Л. Г., Л. И. Рудик, А. И. Максимов, О. И. Ярошенко: ЖПС 20, 996 (1974).
- [7] Аристов, А. В., Н. Г. Бахшиев, В. А. Кузин, И. В. Питерская: Опт. и спектр. 30, 143 (1971).

INVESTIGATION OF POLARIZATION OF THE STIMULATED EMISSION OF ORGANIC DYE SOLUTIONS

L. G. Pikulik, K. I. Rudik and A. I. Maximov

The wavelength dependence of polarization was investigated on phtalimid dye lasers. Experimental results could be explained on the basis of the orientation interactions between molecules.



ДИФФУЗИЯ ЭКСИТОНОВ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ К МОЛЕКУЛАМ ПРИМЕСИ

М. Д. ГАЛАНИН

Физический институт им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР,
Москва, СССР

Обсуждается диффузионный подход к проблеме миграции экситонов и переносу энергии к молекулам примеси. Рассмотрены условия применимости диффузионного приближения, проблема граничных условий, а также условий, при которых можно пользоваться стационарным решением диффузионного уравнения. Даны оценки параметров, определяющих диффузию и перенос энергии и отмечено, что при количественном сравнении теории с экспериментом диффузионное приближение может быть недостаточным и нужно пользоваться более точной теорией.

Представление о миграции экситонов, как о диффузионном движении было впервые введено в работах Лашкарева и Карханина [1], Аграновича и Файдыша [2]. Это представление оказалось очень плодотворным и дало возможность определить параметры, определяющие миграцию экситонов. В работе автора и Чижиковой [3] впервые по отношению к миграции экситонов была применена формула, известная из теории коагуляции Смолуховского и теории тушения люминесценции Свешникова [4]. Согласно этой формуле скорость переноса энергии к молекуле примеси определяется следующим выражением

$$k = 4\pi D N \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right). \quad (1)$$

Здесь D — коэффициент диффузии, N — число молекул примеси в единице объема, t — время, прошедшее после импульса возбуждения. Формула (1) выведена в предположении, что молекула примеси окружена некоторой сферой радиуса R , такой, что при достижении экситоном поверхности этой сферы происходит мгновенная передача энергии к молекуле примеси (модель «черной сферы»).

При применении этой формулы к случаю миграции экситонов ясно, что радиус R должен рассматриваться как некоторая эффективная величина $R = R_{ef}$, так как на самом деле перенос энергии определяется некоторым дальнедействующим (например, дипольным или мультипольным) процессом взаимодействия. С другой стороны, само диффузионное приближение справедливо, очевидно, только при условии

$$R \gg \lambda, \quad (2)$$

где λ длина свободного пробега экситона (см. Агранович [5]). В случае некогерентных («локализованных») экситонов $\lambda = a$, где a — постоянная кристаллической решетки, но в случае когерентных экситонов $\lambda > a$.

Даже если рассматривать радиус R как некоторую эффективную величину, остается неясным вопрос о граничных условиях при решении диффузионного уравнения. Очевидно, что предположение о «черной сфере» требует физического обоснования и возможно несправедливо. Требуется также выяснить условия, при которых можно пренебречь нестационарным периодом диффузии, т. е. в формуле (1) пренебречь членом, зависящим от времени.

Более точная постановка задачи о диффузии экситонов основана на диффузионном уравнении, в котором учитывается перенос энергии благодаря дальнедействующему взаимодействию. Если обозначить $c(r, t)$ среднюю концентрацию экситонов на расстоянии r от молекулы примеси в момент времени t , то это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - W(r) \cdot c. \quad (3)$$

Здесь $W(r)$ скорость переноса, вызванного взаимодействием. В дальнейшем будем предполагать, что экситоны некогерентные и что взаимодействие мультипольное, т. е.

$$W(r) = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^{2m}. \quad (4)$$

В этой формуле τ_0 среднее время жизни экситона, R_0 «критический» радиус по Фёрстеру, $m=3, 4$ или 5 соответственно для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

Уравнение (3) рассматривалось в большом числе работ как для случая диффузии молекул, так и для случая диффузии экситонов (впервые, по-видимому, в [6, 7]). К сожалению, нестационарное уравнение (3) не имеет точного аналитического решения (о приближенных методах см. Антонов—Романовский [8]). Его численные решения при помощи ЭВМ проводились Розманом с сотрудниками [9], а также Голубовым и Конобеевым [10].

С целью анализа различных ситуаций целесообразно рассмотреть решение стационарного уравнения при $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, а затем оценить время установления стационарного решения и условия, при которых можно пренебречь нестационарным периодом.

Решение уравнения (3) при $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ для случая сферической симметрии и при $W(r)$ по (4) известно. Оно имеет следующий вид:

$$c(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} [C_1 I_\alpha(z) + C_2 I_{-\alpha}(z)], \quad (5)$$

где

$$z = 2\alpha \left(\frac{R_D}{r} \right)^{1/2\alpha}; \quad \alpha = \frac{1}{2m-2}; \quad R_D = \left(\frac{R_0^m}{l} \right)^{2\alpha}; \quad l = \sqrt{D\tau_0}.$$

Здесь I_α функция Бесселя мнимого аргумента. Постоянные C_1 и C_2 зависят от граничных условий на бесконечности (это очевидно $c(\infty)=C_0$, где C_0 — средняя концентрация экситонов, вдали от примеси) и на границе некоторой сферы радиуса R_1 , окружающей примесную молекулу. Последнее граничное условие не может быть установлено из каких-либо априорных соображений и радиус R_1 не удовлетворяет условию (2) применимости диффузионного приближения. Поэтому граничное условие при $r=R_1$ должно рассматриваться только как некоторая модель реального микропроцесса, происходящего при попадании экситона на молекулу основной решетки, близкую к молекуле примеси. В действительности можно ожидать, что вблизи молекулы примеси должны располагаться ловушки экситонов и таким образом здесь мы сталкиваемся с ограниченностью диффузионного подхода и необходимостью перейти к более точной теории (например, модели случайных блужданий).

Наиболее общим граничным условием при $r=R_1$, является следующее

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = v \cdot c(R_1); \quad (6)$$

где v скорость переноса энергии экситона на границе сферы $r=R_1$. Если $v=0$, то это значит, что никаких дополнительных процессов, помимо переноса по механизму $W(r)$ не предполагается. Наоборот, если $v \rightarrow \infty$, т.е. $c(R_1)=0$, то это соответствует «черной сфере», о которой упоминалось выше. Предположение $v \neq 0$ может служить косвенным способом учета каких-то более сильных взаимодействий, чем слабое мультиполюсное взаимодействие, соответствующее случаю «очень слабой связи» по Фёрстеру [11] (см. также Бурштейн [12]). По-видимому, в различных экспериментальных ситуациях могут реализоваться случаи, которые могут быть с той или иной точностью моделированы различными значениями v .

Однако важно подчеркнуть, что при определенном соотношении параметров решение (5) слабо зависит от граничных условий. Действительно, легко видеть, что в том случае, когда безразмерный параметр

$$b = \frac{R_0^m}{R_1^{m-1} \cdot l} \gg 1 \quad (7)$$

решение стационарного уравнения следующее (в этом случае аргумент функций Бесселя при $r=R_1$ велик и $I_\alpha \approx I_{-\alpha}$)

$$c(r) = \frac{2 \cdot \sin \alpha \pi}{\pi} \cdot \Gamma(1-\alpha) \alpha^{\alpha} \sqrt{\frac{R_D}{r}} c_0 K_\alpha(z); \quad (8)$$

где K_α функция Макдональда

$$K_\alpha(z) = \frac{\pi}{2 \sin \alpha \pi} [I_{-\alpha}(z) - I_\alpha(z)].$$

Это решение удовлетворяет граничному условию $c(0)=0$, но при выполнении (7) приближенно справедливо и в общем случае (6). Очевидно, что это обусловлено тем, что согласно (7) K_0 велико, а $l = \sqrt{D\tau_0}$ мало и перенос успевает произойти в основном до того, как экситон достигает сферы $r=R_1$.

Чтобы найти скорость переноса энергии нужно вычислить интеграл:

$$k = \frac{4\pi N}{c_0} \int_0^\infty r^2 c(r) \cdot W(r) dr. \quad (9)$$

Вычисление дает следующий результат (см. также Шехтман [13]):

$$k = 4\pi D \cdot R_D \cdot N_\alpha^{2\alpha-1} \cdot \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(\alpha)}. \quad (10)$$

Таким образом в этом случае

$$R_{ef} = \alpha^{2\alpha-1} \cdot \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(\alpha)} \cdot R_D. \quad (11)$$

Если взаимодействие диполь-дипольное, то получаем выражение, которое уже приводилось в большом числе работ [6, 7, 14].

$$R_{ef} = 0,676 \frac{R_0^{3/2}}{(D\tau_0)^{1/4}}. \quad (12)$$

В случае диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий вместо коэффициента 0,676 имеем соответственно 0,669 и 0,688.

Таким образом при условии (7) эффективный радиус имеет вполне определенный смысл, не зависящий от граничных условий и от величины R_1 . Формулу (11) можно записать следующим образом:

$$R_{ef} \approx 0,7 \cdot R_0 \cdot \sqrt[m-1]{\frac{R_0}{l}}. \quad (13)$$

Если $l < R_0$, то $R_{ef} \cong R_0$ и так как обычно $R_0 \gg a$, то диффузионный подход является неплохим приближением. В противоположном случае, если $l > R_0$, то $R_{ef} < R_0$ и возможно, что нужно обращаться к более точной теории. Так, например, для классической системы антрацен-тетрацен $R_0 \sim 32 \text{ \AA}$ [3], а диффузионная длина по разным данным от 200 до 1000 \AA . Так как в этом случае взаимодействие диполь-дипольное, получим

$$R_{ef} \sim 0,7 R_0 \sqrt{\frac{R_0}{l}} \sim 4 \div 9 \text{ \AA}, \quad (14)$$

параметр $b = \frac{R_0^3}{R_1^2 l} \sim 0,3 \div 1,6$ (если принять $R_1 \sim a \sim 10^3 \text{ \AA}$). Условие $b \gg 1$ выполняется плохо, и рассматриваемое приближение не является хорошим.

В заключение рассмотрим критерий применимости стационарного решения уравнения (3). Время установления t может быть оценено по обычному критерию

$$t = \frac{R_{ef}^2}{D}, \quad (15)$$

где R_{ef} определяется по (11). Такая оценка подтверждается в работе Голубова и Конобеева [10]. Эти авторы провели численное решение диффузионного уравнения (3) для диполь-дипольного случая и показали, что с точностью 15% его результаты могут быть аппроксимированы следующей аналитической формулой для закона затухания числа экситонов

$$n(t) = \int c(r,t) dV = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - 2q \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} - 0,68 \cdot 4\pi \cdot R_0^{3/2} \cdot (D\tau_0)^{3/4} \cdot \frac{t}{\tau_0} \cdot N \right], \quad (16)$$

где

$$q = \frac{2}{3} \pi^{3/2} \cdot R_0^2 \cdot N.$$

Из этой формулы хорошо виден переход от известного закона Фёрстера при малых временах к стационарному диффузионному случаю, соответствующему формуле (10). Легко видеть, что этот переход происходит при временах, определяемых критерием (15). Воспользуемся оценкой (14). Тогда $R_{ef} \sim 0,7R_0 \sqrt{\frac{R_0}{l}}$ и

$$\frac{t}{\tau_0} \sim \frac{R_{ef}}{l^2} \approx 0,5 \left(\frac{R_0}{l} \right)^3.$$

Если взять $R_0/l \sim 0,1$, как в приведенном выше примере, то $\frac{t}{\tau_0} \sim 10^{-3}$ и стационарное приближение является очень хорошим. Эксперимент [15] подтверждает, что нестационарным периодом переноса энергии можно пренебречь.

Из проведенного анализа следует, что, несмотря на плодотворность и наглядность диффузионного подхода к проблеме миграции экситонов и переноса энергии к примесям, при количественных оценках нужно соблюдать определенную осторожность. В то же время применение для описания эксперимента более точных теорий (например, теории случайных блужданий) имеет смысл только на основе более точных моделей, учитывающих конкретную структуру кристалла. В частности нужно принимать во внимание, что органические кристаллы обладают сильной анизотропией, а молекулы примеси определенным образом ориентированы в решетке. Теоретическая обработка таких сложных моделей, по-видимому, неизбежно связана с применением численных методов.

Литература

- [1] Лашкарев, В. Е., Ю. И. Карханин: ДАН СССР **101**, 829 (1955).
- [2] Файдыш, А. Н.: ДАН УССР **6**, 215 (1955).
Агранович, В. М., И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш: Ученые записки Киевского университета № 1, 27 (1956); Украинский физический журнал **2**, 61 (1957).
- [3] Галанин М. Д., З. А. Чижикова: Оптика и спектроскопия **1**, 175 (1956).
- [4] Свешников, Б. Я.: Acta physicochimica U.R.S.S. **3**, 257 (1935); Труды Оптического института **12**, вып. 108 (1938).
- [5] Агранович, В. М.: Теория экситонов. Изд-во «Наука» (1968).
- [6] Туницкий, Н. М., Х. С. Багдасарьян: Оптика и спектроскопия **15**, 100 (1963).
- [7] Jokoto, M., O. Tanimoto: Journal Phys. Soc. Japan **22** 779, (1967).

- [8] Антонов-Романовский, В. В.: ФТТ 18, 484 (1976); 18, 841 (1976).
- [9] Килин, С. Ф., М. С. Михелашвили, И. М. Розман: Оптика и спектроскопия, 16, 1063 (1964); Агрест М. М., С. Ф. Килин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман: Оптика и спектроскопия 27, 946 (1969).
- [10] Голубов, С. И., Ю. В. Конобеев: Phys. Stat. Sol. (b) 70, 373 (1975).
- [11] Förster, Th.: in Mod. Quant. Chem, p. 111, (1965).
- [12] Бурштейн, А. И.: Теорет. и эксп. химия, 1, 563 (1965). Коньшев, В. П., А. И. Бурштейн: *ibid* 4, 192 (1968).
- [13] Шехтман, В. Л.: Оптика и спектроскопия 33, 284 (1972).
- [14] Gösele, U., M. Hauser, U. K. A. Klein, R. Frey: Chem. Phys. Lett. 34, 519 (1975).
- [15] Галанин, М. Д., Ш. Д. Хан-Магомедова, А. З. Чижикова: J. Lumin 12/13, 755 (1976)

DIFFUSION OF EXCITONS AND ENERGY TRANSFER TO MOLECULES OF IMPURITY

M. D. Galanin

A diffusion-approach to the migration of excitons and the transfer of energy to molecules of impurity are discussed. The conditions of the applicability of diffusion approximation, boundary conditions and the conditions of the applicability of a stationary solution to diffusion equations, as well as estimated parameters of diffusion and energy transfer are presented. It is noted, too, that the quantitative agreement between theoretical and experimental results is not satisfactory in case of diffusion approximation and a more accurate theory is to be used.

LONG-RANGE ENERGY TRANSFER IN SYSTEMS OF DIFFERENT DIMENSIONS

By

U. GÖSELE, U. K. A. KLEIN and M. HAUSER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, and University
of Stuttgart, Federal Republic of Germany

The time-dependence of long-range energy transfer by dipole-dipole interaction depends on the dimension of the systems considered. This may provide a possibility to distinguish between different molecular arrangements such as spheres, discs or rods.

Introduction

The statistics of long-range energy transfer by dipole-dipole interaction from excited donor molecules to unexcited acceptor molecules was firstly treated by FÖRSTER [1] and GALANIN [2] for statistically distributed donor and acceptor molecules. Later on the influence of additional diffusion on the energy transfer was investigated by a number of authors [3, 4] and, *e.g.* applied to energy transfer ('excitons') in molecular crystals [5, 6]. In this paper we will extend the previous treatments for rigid solutions to two- and one-dimensional systems, *i.e.* for example energy transfer on surfaces or along molecular chains, respectively. It is to be expected that different dimension lead to differences in the time behaviour of the energy transfer. The following section deals with statistically distributed donors and acceptors in 'infinite' systems and the last section with single donor-acceptor pairs in finite systems of molecular dimensions. Throughout this paper we always assume that diffusion effects are negligible.

Long-range energy transfer in infinite systems of different dimensions

The time-dependence of the concentration $c_{D_m}^*$ of excited molecules (proportional to the donor fluorescence intensity) after δ -excitation may be derived from [7]

$$\frac{dc_{D_m}^*}{dt} = -n_D c_{D_m}^* - \Phi_m^s(t) c_{D_m}^*, \quad (1)$$

where n_D is the reciprocal lifetime of the donor fluorescence without energy transfer and $\Phi_m^s(t)$ is given by

$$\Phi_m^s(t) = c_A \int_0^\infty \exp[-W(r)t] a_m r^{m-1} dr. \quad (2)$$

The subscript m in Eq. (2) is the number of dimensions ($m=1, 2, 3$) of the system. The superscript s indicates that we deal with statistically distributed molecules. c_A is the volume concentration, surface concentration or linear concentration of acceptor molecules for the three-, two- or one-dimensional case, respectively. According to FÖRSTER [1, 8] the energy transfer rate $W(r)$ for dipole-dipole interaction is given by

$$W(r) = n_D \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 = \frac{\alpha}{r^6}. \quad (3)$$

The factors a_m in (2) are

$$a_1 = 2, \quad a_2 = 2\pi \quad \text{and} \quad a_3 = 4\pi. \quad (4)$$

Evaluation of (2) and integration of (1) leads for δ -excitation of the donor molecules in the three-dimensional case to [1, 2, 6, 7]

$$c_{D_3}^*(t) = c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - c_A \frac{4\pi}{3} (\pi \alpha t)^{1/2} \right], \quad (5)$$

in the two-dimensional case to

$$c_{D_2}^*(t) = c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - c_A \frac{4\pi}{3} (\alpha t)^{1/3} \right], \quad (6)$$

and in the one-dimensional case to

$$c_{D_1}^*(t) = c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - 2.26 c_A (\alpha t)^{1/6} \right]. \quad (7)$$

The acceptor fluorescences are determined by the expression

$$\frac{dc_{A_m}^*}{dt} = -n_A c_{A_m}^* + \Phi_m^s(t) c_{D_m}^*(t) \quad (8)$$

which transforms for δ -excitation of the donor molecules into

$$c_{A_m}^*(t) = \exp(-n_A t) \int_0^t \exp(n_A t') c_{D_m}^*(t') \Phi_m^s(t') dt', \quad (9)$$

where $c_{A_m}^*$ is the concentration of excited acceptor molecules. As shown in ref. [7] the differences between the acceptor fluorescences for the different dimensions are even more distinguished than those of the donor fluorescences.

Long-range energy transfer for single donor-acceptor pairs in finite systems

In this section we assume a solution which contains finite systems of molecular dimensions such as spheres, discs or rods. A number of these molecular arrangements shall be occupied by single (immobile) donor-acceptor pairs. Diffusion effects and interaction between different pairs (in different finite systems) shall be negligible. This may, e.g. be realized in micellar solutions (9, 10). If the donor-acceptor distribution in the molecular arrangements is given by a distribution function $p(r)$ with

$$\int_0^{r_{\max}} p(r) dr = 1 \quad (10)$$

(r_{\max} : maximum distance between donor and acceptor molecule in the finite system) the donor fluorescence after δ -excitation may be evaluated with

$$c_D^* = c_D^{*0} \exp(-n_D t) \int_0^{r_{\max}} \exp[-W(r)t] p(r) dr. \quad (11)$$

This has been done in Ref. [7] for various distributions $p(r)$ for both donor and acceptor fluorescences. Here we will only give approximate results for short times based on a simple analogy to the infinite systems. Since the dipole-dipole energy transfer is mainly governed by the probability of finding an acceptor molecule in the immediate surroundings of an excited donor molecule we may obtain approximate results by using the formulae for infinite system (5–7) and as an effective acceptor "concentration" 1 molecule per finite system, e.g., per sphere, disc or rod.

As a first example we treat the case of a sphere (radius R) where the donor molecule is fixed in the centre and the acceptor molecule is, on the average, equally distributed around it. With $c_A = 1/(4\pi R^3/3)$ we obtain after δ -excitation with (5) for three-dimensional energy transfer

$$c_D^* \approx c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - \frac{1}{R^3} (\pi \alpha t)^{1/2} \right], \quad (12)$$

which should be a good approximation at least for short times. If the donor is fixed on the surface of the sphere the effective acceptor concentration must be divided by two due to obvious geometrical reasons. This leads to

$$c_D^* \approx c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - \frac{1}{2R^3} (\pi \alpha t)^{1/2} \right]. \quad (13)$$

If both molecules, donor and acceptor, are fixed on the surface on statistical positions the energy transfer may be approximated at least in the very beginning as a two-dimensional process with an effective acceptor concentration per area $c_A = 1/(4\pi R^2)$. So we get with (6)

$$c_D^* \approx c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - \frac{1}{3R^2} (\alpha t)^{1/3} \right]. \quad (14)$$

The same concept yields for a donor fixed in the centre of a disc (radius R) and the acceptor statistically distributed around it with $c_A = 1/(\pi R^2)$ for short times

$$c_D^* \approx c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - \frac{4}{3R^2} (\alpha t)^{1/3} \right]. \quad (15)$$

For a rod (length L) where the donor is fixed in the middle, or at least not too near to an end of it, we obtain with the effective concentration per length $c_A = 1/L$

$$c_D^* \approx c_D^{*0} \exp \left[-n_D t - \frac{2 \cdot 26}{L} (\alpha t)^{1/6} \right]. \quad (16)$$

The formulae (12–16) are only valid for the beginning of the energy transfer. Afterwards the finite character of the systems essentially influences the kinetics of the luminescence quenching. More thorough calculations based on (11) are given in

ref. [7] especially for the acceptor fluorescences which are also in the case of finite systems more sensitive to the dimensionality of the energy transfer. As discussed extensively in this paper it is helpful for the determination of the shape of molecular arrangements, e.g., of micelles [10], to measure the time-dependence of the fluorescences of single donor-acceptor pairs affixed to the molecular systems to be investigated.

References

- [1] Förster, Th.: *Z. Naturforschung* **4a**, 321 (1949).
- [2] Galanin, M. D.: *Sov. Phys. — JETP* **1**, 317 (1955).
- [3] see Berlman, I. B.: *Energy transfer parameters of aromatic compounds* (Academic Press, New York, 1973).
- [4] Gösele, U., M. Hauser, U. K. A. Klein, R. Frey: *Chem. Phys. Letters* **34**, 519 (1975); Klein, U. K. A., R. Frey, M. Hauser, U. Gösele: *Chem. Phys. Letters* **41**, 139 (1976).
- [5] see Wolf, H. C.: in "Advances in atomic and molecular physics", Vol. 3, eds. D. R. Bates and I. Estermann (Academic Press, New York, 1967), p. 119.
- [6] Powell, R. C., Z. G. Soos: *Z. Luminescence* **11**, 1 (1975).
- [7] Hauser, M., U. K. A. Klein, U. Gösele: *Z. Physik. Chemie, Neue Folge* (1976), in press.
- [8] Förster, Th.: *Ann. Physik* **2**, 55 (1948).
- [9] Kenney—Wallace, G. A., J. H. Flint, S. C. Wallace: *Chem. Phys. Letters* **32**, 71 (1975).
- [10] Frey, R., J. Steinwandel (to be published).

ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ

У. Гёзеле, И. К. А. Клеин и М. Хаузер

Зависимость дальнего действия переноса энергии от времени по механизму диполь-дипольного взаимодействия зависит от размеров исследованных систем. На основе этого возможно различить молекулярное расположение в таких системах как шары, диски и стержни.

ANTI-STOKES FLUORESCENCE IN RHODAMINE SOLUTIONS

By

C. BOJARSKI, A. BUJKO, R. BUJKO and R. TWARDOWSKI
Institute of Physics, Technical University, Gdańsk, Poland

Measurements of the photoluminescence quantum yield of rhodamine B and rhodamine 6G in glycerol-water solutions versus dye stuff concentration at excitation in Stokes, as well as in anti-Stokes region were carried out. In the range of high concentrations a smaller drop of the relative quantum yield of fluorescence was stated in case of anti-Stokes excitation than in case of Stokes excitation. We are explaining the observed effect by a decrease in the absolute quantum yield in anti-Stokes region. It was proven that the hampering of the concentration quenching process in case of anti-Stokes excitation could not be explained by the presence of dimers in the solution.

Introductory remarks

According to the Vavilov law [1], the photoluminescence (PL) quantum yield of molecules is independent of the wavelength of the exciting light in the Stokes region of the absorption spectrum and it falls rapidly in the anti-Stokes region. This law has been confirmed experimentally for a number of dye solutions [2, 3].

Later on, BORISEVITCH *et al.* [4], as well as ERIKSON [5], did not find this kind of quantum-yield drop and they explained the earlier results of other authors* the presence of dimers and impurities in the investigated solutions. At the same time, the works of the physicists of the Hungarian School [7—9] proved quantum-yield drop in all the investigated cases. After all, despite the great number of works carried out, the problem of PL quantum-yield drop in the anti-Stokes region has not been decided.

In the present work, we are presenting the experimental results concerning the PL concentrational quenching conditioned by a non-radiative energy transfer from excited monomers to non-luminescent dimers at fluorescence excitation in the anti-Stokes region. Investigations of this type have not been carried out so far.** We shall prove below that PL resonance quenching at the anti-Stokes excitation is closely connected with the above-mentioned problem of quantum-yield drop.

* Jabłoński [6] was the first to put forward the hypothesis that the quantum-yield drop could be explained by the non-active absorption of exciting light by dimers whose absorption coefficient in the anti-Stokes region usually surpasses remarkably the value of the absorption coefficient.

** A communication as to the preliminary results we presented formerly in ref. [10].

Experimental

The subjects of the investigations were glycerol-water solutions of rhodamine B, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, M. W. 479,03 (system I) and glycerol-water solutions of rhodamine 6G, $C_{28}H_{27}O_3Na_2Cl$, M. W. 450,98 (system II).

Rhodamine B produced by GMBH & Co (Schuchardt), as well as rhodamine 6G produced by BDH, were purified additionally by a manifold crystallization from ethyl alcohol and evaporation under vacuum. Analytically pure glycerol produced by Polish "Strem" was applied without any additional purification.

The PL quantum yield as well as the fluorescence spectra were measured at a frontal excitation of the samples with the device described formerly [11]. In order to find the relative quantum yield η/η_0 the Förster method was applied [12], modified [13] for the case of systems in which the concentration changes of the absorption coefficient occur in the range of excitation and observation.

When working out the results of the η/η_0 measurements, we took into consideration some corrections for the secondary fluorescence and for the anisotropy of the spatial distribution of the emitted luminescence in the way described in refs. [14, 15]. When considering the PL excitation in the anti-Stokes region, we should pay a particular attention to the non-active absorption of the exciting light by dimers (*cp.* remarks in ref. [1]). Values η/η_0 corrected with regard to the non-active absorption were calculated on the basis of the relation:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)' \left[1 + \frac{1-x}{2x} \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)_{\nu_{ex}} \right], \quad (1)$$

where η/η_0 denotes the relative PL quantum yield not corrected for non-active absorption, x a part of the total number of active molecules in the form of monomers, ε'' and ε' absorption coefficients of dimers and monomers, respectively, ν_{ex} frequency of exciting light. The correction factor represented by the expression in brackets may have a noticeable value in the case of small x and large ratio $\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)_{\nu_{ex}}$.

Small x -es are characteristic of the range of large concentrations and of systems with high value of dimerization constant $K = \frac{C''}{C'^2} \cdot (C'$ and C'' — concentrations of monomer and dimers).

The values of dimerization constant K (and thus also of x) were found on the basis of the method worked out by FÖRSTER [16] and LEVSHIN [17] applying the concentration dependence of the absorption spectra. In order to find the value of K , as well as the spectra of monomers $\varepsilon'(\nu)$ and dimers $\varepsilon''(\nu)$, a special program for computer was prepared [18].

A high value of ratio $\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)_{\nu_{ex}}$ may be at luminescence excitation in the anti-Stokes region where $\varepsilon''(\nu) > \varepsilon'(\nu)$. On account of the very low values of the absorption coefficient of the solution $\varepsilon(\nu) = x\varepsilon' + \frac{1-x}{2}\varepsilon''$ in region $\nu < \nu_{0-0}$ (ν_{0-0} — frequency corresponding to transfer 0—0), measurements $\varepsilon(\nu)$ in this range of frequencies were carried out in appropriate thick cuvettes.

Conclusions and Discussion

In Fig. 1 the concentration changes of photoluminescence yield $(\eta/\eta_0)'$ of system RB/GW are presented for several frequencies of exciting light. It can be seen that, even when neglecting the correction for non-active absorption, the yield drop at the anti-Stokes excitation is smaller than at the excitation in the Stokes region (comp. curves \times and ∇). In Fig. 2 the dependence of quantum yield η/η_0 (corrected for non-active absorption) of the same system versus the reduced concentration γ can be seen.

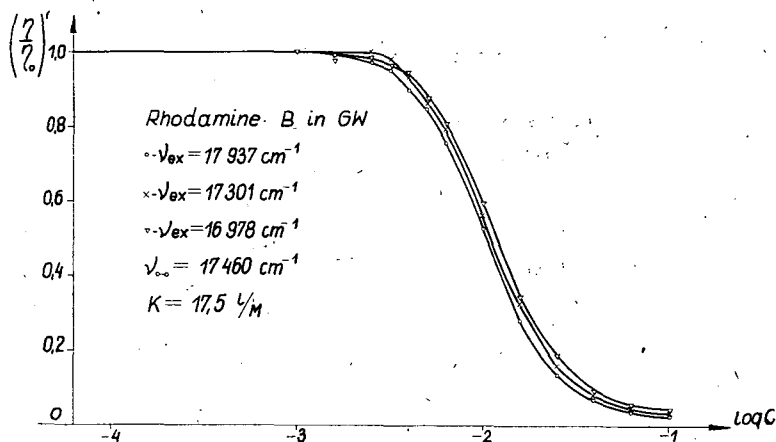


Fig. 1. Relative changes in the photoluminescence quantum yield $(\eta/\eta_0)'$ of rhodamine B in glycerol-water solutions versus concentration

Experimental points \circ , corresponding to PL excitation in the Stokes region are in good agreement with the theoretical curve 1 determined by formula [19]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1-f(\gamma)}{1-\alpha\alpha_0 f(\gamma)} \quad (2)$$

where

$$f(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-t^2) dt \right], \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_{D\parallel} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{C'}{C_0'} + \frac{C''}{C_0''} \right), \quad \alpha = \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad (4)$$

C_0' and C_0'' — critical concentration for excitation energy transfer to monomers D and dimers D_{\parallel} , α_0 — the probability that the excitation energy degradation does not occur at its transfer between monomers.

Critical concentrations were calculated on the basis of the relation:

$$C_0' = 5.18 \cdot 10^{-10} n^2 [I_v' \eta_0]^{-1/2}, \quad (5)$$

where

$$I_v' = \int_0^\infty F(\nu) \cdot \epsilon'(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (6)$$

n — is the refraction coefficient of the solution, $F(\nu)$ — the spectral distribution of fluorescence expressed in quantum number and normalized to unity, ν — the wave number, $\varepsilon'(\nu)$ mole decimal extinction coefficient of monomers, η_0 — PL absolute yield of the solution at concentration $C = C' + 2C'' \rightarrow 0$. The numerical factor in (5) was obtained assuming $\bar{\kappa}^2 = \frac{2}{3}$ (cp. [20]), C'_0 is expressed in M/l and I'_ν in $1 \text{ cm}^3/\text{M}$, when finding concentration C''_0 , $\varepsilon'(\nu)$ in (6) should be replaced by $\varepsilon''(\nu)$.

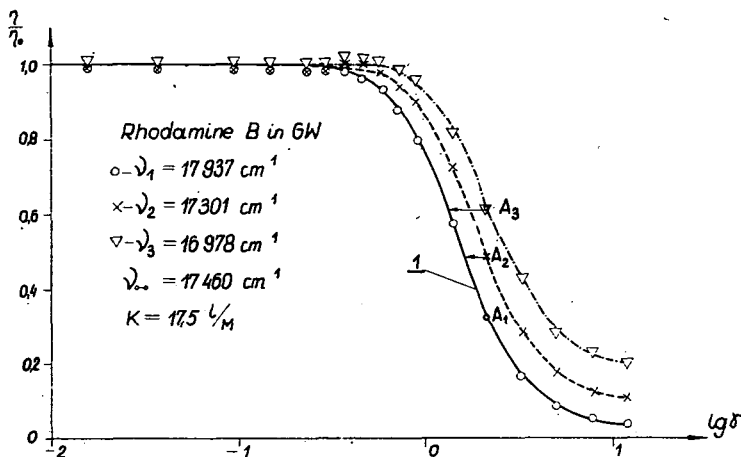


Fig 2. Relative changes in PL quantum yield of system RB/GW vs. reduced-concentration γ when taking into account the non-active absorption. 1 — theoretical curve determined by equation (2)

The values of critical concentrations as well as other parameters characterizing the investigated systems have been listed in Table I. The theoretical curve 1 has been plotted for a dimensionless dimerization constant $K_\gamma = \frac{\gamma_{D||}}{\gamma_D^2} = \frac{2KC'_0{}^2}{\sqrt{\pi} C''_0} = 0.12$. At the excitation in the anti-Stokes region (by frequencies ν_2 and ν_3) values η/η_0 are remarkably higher as compared with values η/η_0 at the excitation by frequency ν_1 . In these cases the experimental points noticeably deviate from theoretical curve 1. In Fig. 2 the experimental values η/η_0 corresponding to the same fixed concentration γ and to different frequencies ν_1 , ν_2 and ν_3 of the exciting light have been denoted respectively by A_1 , A_2 and A_3 . In order to fit the experimental points to theoretical curve 1, we may accept much higher values of the critical concentration. And thus for point

* The reduced concentration γ , placed on the abscissa according to (4), depends on C'_2 and C''_0 . In order to estimate the changes in C''_0 , we have assumed $\gamma \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{C'}{C''_0}$, which in case of the investigated systems is a good approximation in the range of low and moderate concentrations.

A_2 concentration* C'_0 should be higher than 29%, and for point A_3 than 63%. At that point, one can doubt whether the disagreement between the experimental points \times and ∇ corresponding to the excitation by frequencies ν_2 and ν_3 , is not caused by the long-wave shift of the fluorescence spectra occurring at the anti-Stokes excitation, because a shift of this kind causes a decrease in the overlap integral I'_v and that evokes an increase in concentration C'_0 . Thus neglecting the above mentioned effect means the acceptance of the reduced value C'_0 and so that of the enlarged value γ , as well. The computations have proved, however, that the relative changes in the critical concentration $\frac{C'_0(\nu) - C'_0(\nu_{0-0})}{C'_0(\nu_{0-0})}$ amount only to

5.6% and 7.8% for $\nu = \nu_2$ and $\nu = \nu_3$, respectively, and they are very small as compared with changes C'_0 necessary for the agreement of theory with values η/η_0 at the anti-Stokes excitation. In this situation we are to assume that the absolute yield η_0 is the quantity whose change at the anti-Stokes excitation can explain the experimental facts observed. Hence the conclusion that the absolute PL yield η_0 of system RB/GW drops at the anti-Stokes excitation.

Let us add that similar regularities as in case of system RB/GW we were also found [21] in case of rhodamine 6G in glycerin-water solutions — system R6G/GW, for which the concentrational changes η/η_0 are presented in Fig. 3. Theoretical curve 1 has been plotted for $K\gamma = 0.15$ & $\alpha_0 = 0.97$. It should be emphasized that, despite the fact that the absolute yield was not found experimentally, the conclusion as to the drop in yield η_0 is still valid. As mentioned at the beginning, some authors explain the observed yield-drop in the anti-Stokes region by non-active absorption of exciting light by dimers. Earlier we have proved on strongly dimerizing systems that the presence of dimers in a solution cannot explain the phenomenon in question. At the same time, a comparison of the courses of the concentration changes η/η_0 and (η/η_0) in Figs. 2 and 1 shows to what degree the neglect of the absorption of the exciting light by non-luminescent dimers can compensate the real stop of the yield drop at the anti-Stokes excitation.

Table I.

System	η'	K	$K\gamma^*$	α_0	C'_0	C''_0	ν_{0-0}				cm^{-1}				$(\frac{\epsilon''}{\epsilon'})_{\nu_1}$	$(\frac{\epsilon''}{\epsilon'})_{\nu_2}$	$(\frac{\epsilon''}{\epsilon'})_{\nu_3}$
	P	I/M	—	—	10^{-3} M/l	—	ν_0-0	ν_1	ν_2	ν_3	ν_0-0	ν_1	ν_2	ν_3			
Rhodamine in glycerol-water solution RB/GW	1.0	17.5	0.12	1.0	5.79	5.38	17 460	17 937	17 301	16 978					0.84	3.42	5.84
Rhodamine 6G in glycerol-water solution R6G/GW	1.7	20.7	0.15	0.97	4.34	2.94	18 360	18 802	19 342	17 331					2.50	1.00	18.60

Values K , C_0 and C_0 corresponding to the absolute quantum yield equal to 0.120 and 0.435 for systems RB/GW and R6G/GW respectively.

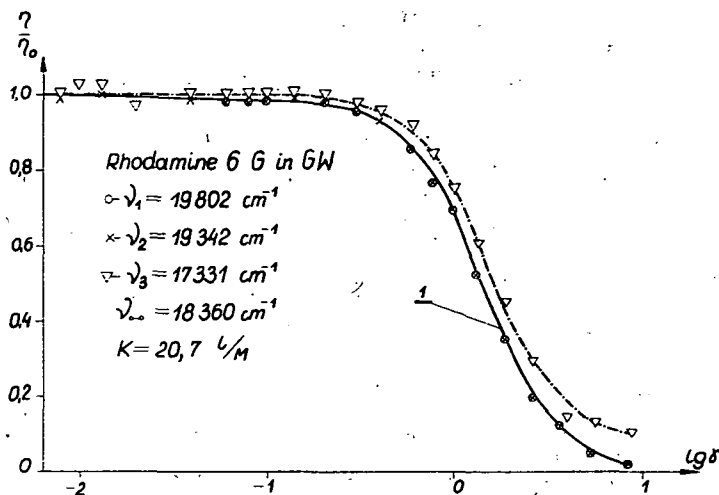


Fig 3. The same dependences as in Fig. 2 for system R6G/GW.

References

- [1] Vavilov, S. I.: Collected Papers (Acad. Sci. USSR, Moscow—Leningrad, 1952). Vol. 2 p. 373.
- [2] Vavilov, S. I.: Z. Phys. 42, 311 (1927).
- [3] Solomin, S. S.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 31, 741 (1941).
- [4] Borisevich, N. A., V. V. Gruzinskii, V. A. Tolkhachev: Opt. Spektrosk. 16, 94 (1964).
- [5] Erikson, L. E.: J. Luminescence 5, 1 (1972).
- [6] Jabłoński A.: Acta Phys. Polon., 13, 239 (1954).
- [7] Kozma, L., J. Hevesi: Proceedings of the International Conference on Luminescence (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966) p. 250.
- [8] Kozma, L., E. Farkas, M. Fekete: Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 97 (1970).
- [9] Ketskeméty, I. L. Kozma: Acta Phys. Hung. 29, 331 (1970).
- [10] Bojarski, C., A. Bujko, J. Dudkiewicz, R. Twardowski: Z. Naturforsch. 30a, 1091 (1975).
- [11] Bojarski, C., G. Obermueller, J. Kuśba: Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Nr 181, 3 (1971) in Polish.
- [12] Förster, Th.: Z. Naturforsch. 4a, 321 (1949).
- [13] Kuśba, J.: Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna I Luminescencja Substancji Organicznych, Torun, Preprint No 206 31 (1972).
- [14] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung. 14, 167 (1962).
- [15] Dudkiewicz, J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, No 191, 55 (1972) in Polish.
- [16] Förster, Th., E. König: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges physik. Chem. 61, 344 (1957).
- [17] Lewszin, W. L., J. G. Baranowa: Opt. i Spekt., 6, 55 (1959).
- [18] Bojarski, C., G. Obermueller: Acta Phys. Polon. (in press).
- [19] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung. 30 145 (1971).
- [20] Förster, Th.: Ann. Physik. Leipzig 2, 55 (1948).
- [21] Bojarski, C., A. Bujko, J. Dudkiewicz: Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna Substancji Organicznych, p. 217—220, in Polish.

АНТИСТОКСОВАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ В РАСТВОРАХ РОДАМИНА

Ц. Боярски, А. Буйко, Р. Буйко и Р. Твардовски

Были проведены измерения квантового выхода фотолюминесценции родамина Б, а также родамина БЖ в глицерино-водных растворах в зависимости от концентрации красителя при возбуждении в стоксовой и антистоксовой области.

В диапазоне высоких концентраций обнаружено меньшее падение относительного выхода флюоресценции при антистоксовом возбуждении чем в случае возбуждения в стоксовой области.

Наблюдаемый эффект объясняется уменьшением абсолютного квантового выхода в антистоксовой области. Доказано, что заторможение процесса концентрационного тушения в случае антистоксового возбуждения не может быть объяснено присутствием димеров в растворе.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

З. ПОЛЯЦКИ и И. АДАМСКА

Гданьский политехнический институт, Гданьск, Польша

В работе исследовано влияние полимеризации донора (стирол) на процесс передачи энергии к акцептору (РРО), а также влияние полимеризации метилметакрилата на эффективность передачи энергии от толуола к РРО (в условиях переменной вязкости).

Установлено, что увеличение вязкости влияет положительно на эффективность передачи энергии, а также ведет к уменьшению концентрации молекул донора, способных к передаче энергии возбуждения. Сделана попытка интерпретации наблюдаемых эффектов.

1. Перенос энергии возбуждения от растворителя к люминофору является сложным процессом из-за межмолекулярного взаимодействия в растворителе. Этот процесс значительно осложняется, если растворителем является полимеризующееся соединение. Вследствие полимеризации изменяются физические свойства раствора, в том числе и макроскопическая вязкость.

Эффективность переноса энергии возбуждения от растворителя (донор) к люминисцирующей добавке (акцептор) имеет решающее влияние на эффективность радиolumинесценции сцинтиллирующих растворов. Поэтому наблюдаемые в ходе полимеризации изменения эффективности радиolumинесценции стирольных растворов [1—4] можно выяснить путем подробных исследований параметров определяющих интенсивность радиolumинесценции.

Целью этой работы является исследование квантового выхода переноса энергии возбуждения от растворителя к люминофору (η_t), эффективности радиolumинесценции (I_r), времени затухания сцинтилляции (τ_s) и квантового выхода люминофора (q).

Эти величины связанные зависимостью:

$$I_r = n\eta_t q$$

в которой n обозначает количество молекул растворителя, возбуждаемых ядерным излучением в единицу времени, которые способны передавать энергию возбуждения к молекулам акцептора. Величина $I_r\eta_t^{-1}q^{-1}=n$ может быть источником информации о процессах, происходящих в растворителе во время его полимеризации. Имеем ввиду также отдельно показать влияние полимеризации, с одной стороны, и вязкости растворителя, с другой, на процесс переноса энергии.

2. Как предмет исследования берем два бинарных растворителя:

- а) стирол+диоксан в объемном соотношении 2:1, а также
- б) толуол+метилметакрилат в таком же соотношении.

В обоих случаях к растворителям добавляется люминофор 2,5-дифенилоксазол (РРО) концентрации 3 г/л.

Перенос энергии происходит в случае: а) от стирола к РРО, а в случае б) от толуола к РРО.

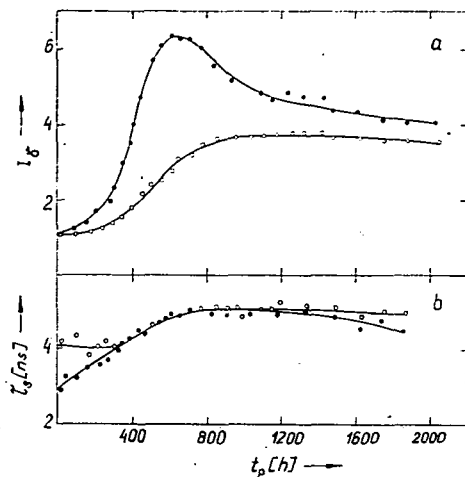


Рис. 1. Зависимость интенсивности радиолуминесценции (I_r) и времени сцинтилляции (τ_s) от времени полимеризации раствора (t_p). Температура полимеризации 60°C . ● — стирол, ○ — метилметакрилат. Концентрация РРО равна 3 г/л.

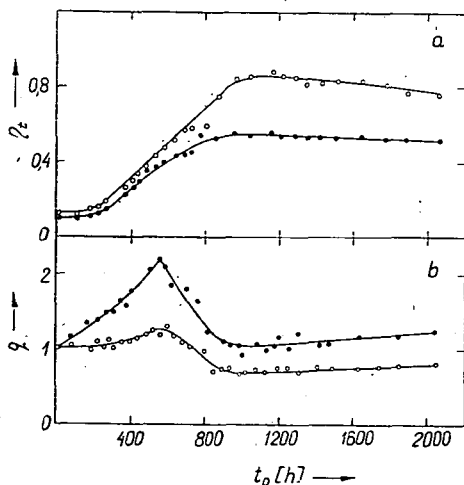


Рис. 2. Зависимость эффективности квантового выхода переноса энергии (η_e) и квантового выхода РРО (q) от времени полимеризации (t_p). ● — стирол, ○ — толуол.

В случае а) стирол — активный компонент в передаче энергии переходит в полистирол и при этом изменяется вязкость раствора. Во втором случае б) толуол — активный компонент остается неизменным, но вязкость раствора растет вследствие полимеризации метилметакрилата.

Эффективность переноса энергии определено при возбуждении стирола светом длиной волны 253 нм, толуола 265 нм, РРО 313 нм.

Эффективность радиолуминесценции и время затухания сцинтилляции измерялись при возбуждении раствора излучением $\gamma(^{60}\text{Co})$, относительный квантовый выход РРО при возбуждении световой волной длиной 313 нм. Измерения проводились при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. В исследованиях не измерялась вязкость, даны только время и температура полимеризации растворов. Были измерены лишь только начальная и конечная вязкости растворов.

В случае стирол+диоксан изменение вязкости происходит в пределах от $\approx 0,9$ сР до $> 50\,000$ сР, для толуола+метилметакрилата от $\approx 0,6$ сР до $\approx 50\,000$ сР.

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

3. Поведение раствора толуол+метилметакрилат+РРО можно считать нормальным. По мере полимеризации возрастает его вязкость. Увеличение вязкости ограничивает свободу движения молекул в растворе, а тем самым уменьшается вероятность безызлучательной деградации энергии возбуждения в молекулах донора, в процессах подвергающихся диффузионному контролю. Из этого следует увеличение времени жизни

молекул донора в возбуждаемом состоянии, увеличение времени затухания сцинтилляции, увеличение эффективности переноса энергии возбуждения, а также эффективности радиолюминесценции (рис. 1 и 2).

При достаточно больших вязкостях появляется небольшой спад η , обусловленный каким-то процессом увеличивающим вероятность внутримолекулярной деградации энергии возбуждения в растворителе.

Поведение раствора стирол+диоксан+РРО является нормальным только в отношении зависимости η от времени полимеризации. В этом случае возбуждаются только молекулы стирола и они передают энергию возбуждения к молекулам акцептора. Затем эффективность переноса энергии возбуждения определяет главным образом вязкость среды, при постоянных остальных параметрах. Небольшое численное значение эффективности квантового переноса от стирола к РРО может быть обусловлено тем, что возбуждающий свет с длиной волны 253 нм индуцирует полимеризацию стирола, лишая возможности к сенсibiliзированной флюоресценции РРО [5].

Зависимость I_p стирольного раствора изменяется по-другому: обладает характерным максимумом, который наблюдается также в случае полимеризации чистого стирола [3, 4]. Такой ход зависимости I_p стирольного раствора может быть обусловлен тем, что стирол с примесью полистирола является более сложной системой по сравнению с системой толуол+метилметакрилат. Здесь действуют два рода активных молекул в передаче энергии: молекулы стирола и молекулы полистирола. Как доказали Демихов и сотр. [6] в некоторых условиях полистирол может увеличивать квантовую эффективность стирола. Также процесс концентрационного тушения полистирола происходит при большей его концентрации. Отсюда следует понижение I_p , а также время затухания сцинтилляции для длительного времени полимеризации.

Измерения относительной квантовой эффективности РРО в зависимости от полимеризации растворов представлены на рис. 26. Обнаружено значительное изменение квантовой эффективности РРО в стирольном растворе и небольшое в толуольном растворе. Хотя здесь не объясняется изменение q во время полимеризации, однако, знание этой величины позволяет найти зависимость $n = (I_p \cdot \eta \cdot q^{-1})$ от времени полимеризации. В результате имеем уменьшение n для стирольного раствора и для толуольного раствора. Это означает, что с увеличением времени полимеризации уменьшается концентрация молекул растворителя способных к передаче энергии молекулам акцептора. Представляется что единственный путь утечки энергии возбуждения ведет через интеркомбинационные переходы из синглетных состояний в триплетное в молекулах растворителя. Когда растворы возбуждаются излучением γ , увеличение вязкости способствует этому процессу.

Переход между синглетным и триплетным уровнями стирола S_2 (≈ 5 Эв) S_1 (≈ 4 Эв), T_1 ($\approx 3,2$ Эв) [6—8] а также образование эксцимеров — это конкурирующие процессы по отношению к переносу энергии возбуждения к РРО, у которого энергия синглетного состояния S_1 составляет $\approx 4,1$ Эв.

Присутствие триплетного уровня в толуоле T_1 ($\approx 3,6$ Эв) [9] ниже его синглетного уровня и ниже уровня РРО приводит к деградации энергии возбуждения в этом растворителе.

Если с увеличением вязкости внутримолекулярная деградация энергии возбуждения растворителя излучением γ становится более вероятной, то это обоз-

начает, что уменьшается в этом случае концентрация молекул, способных к передаче энергии возбуждения к акцептору.

4. На основании полученных результатов установлено, что в полимеризационных растворах:

- в эффективности переноса энергии возбуждения решающее значение имеет вязкость раствора,
- увеличение эффективности переноса энергии возбуждения в растворах, где донор не полимеризуется, является большим, чем в стирольном растворе,
- полистирол является активным соединением, влияющим на эффективность радиолюминесценции,
- присутствие неактивного полимера в сцинтиллирующем растворе, рядом с эффективным растворителем, вызывает рост радиолюминесценции.

Литература

- [1] Krenz F. H.: Trans. Faraday Soc. **51**, 2 (1955).
- [2] Weinreb A., P. Avivi: Liquid Scintillation Counting, pp. 270, Pergamon Press, London (1958).
- [3] Polacki Z., M. Grodel: Proc. Internat. Conference on Luminescence 1966 Budapest, pp. 586—588; Acta Phys. Polon. **32** 521 (1967).
- [4] Grodel M., Z. Polacki: Z. Naturforsch. **27a**, 713 (1972).
- [5] Polacki Z., J. Kilarska: Acta Phys. Polon. **A47**, 697 (1975).
- [6] Демухов Ю. Н., А. Н. Файдыш, В. Н. Яшук: Оптика и Спектроскопия **37**, 686 (1974).
- [7] Vala M. T., J. Haebig, S. A. Rice: J. Chem. Phys. **43**, 886 (1965).
- [8] Виноградова А. С., А. Н. Файдыш: Изв. вузов, физика **4**, 149 (1974).
- [9] McClure D. S.: J. Chem. Phys. **17**, 905 (1949).

INVESTIGATION OF EXCITATION ENERGY MIGRATION DURING POLIMERIZATION PROCESS OF SOLVENTS

Z. Polacki and J. Adamska

The process of excitation energy migration was investigated as a function of the duration time of polymerization. The subject of the investigation were styrene (dioxane and toluene) methyl methacrylate solutions, with 2,5-diphenyloxazole (PPO) of constant concentration 3 g/l being an acceptor of energy.

The efficiency of energy transfer (η_t) from solvent to solute (PPO) was increasing, with the progress of polymerization time, from 10% to 56% for the styrene+dioxane+PPO solution; and from 13% to 80% for the toluene+methyl methacrylate+PPO solution. After reaching the maximum values, the η_t commenced decreasing at a very slow rate.

In the course of polymerization — also variations in the radioluminescence efficiency, in the scintillation decay times, and in the quantum efficiency of the acceptor were found.

The obtained dependences are interpreted as a result of the increase of solvent viscosity which influences the deactivation process of transferring molecules.

DEPENDENCE OF THE BEFORE-RELAXATION ENERGY TRANSFER IN MIXED SOLUTIONS OF DYES ON THE OVERLAP OF THEIR ABSORPTION SPECTRA

By

R. K. BAUER and H. CHEREK

Institute of Physics, Nicholas Copernicus University,
Toruń, Poland

The change of fluorescence emission anisotropy (EA) due to concentration depolarization was measured for two component solutions with increasing magnitude of the overlap of absorption spectra. In the case of negligible overlap the experimental results agree well with the predictions of JABŁOŃSKI's theory regardless the excitation wavelength. If, however, the overlap of the donor and acceptor spectra increases markedly the measured EA depends on the excitation wavelength. This may be a result of before-relaxation back-transfer.

Introduction

The study of concentration depolarization is a method to gain information about energy transfer mechanism. The majority of concentration depolarization theories and experiments deal with the simplified case of pure one-component solutions. In cases interesting for biophysicist such simple solutions do not occur at all.

JABŁOŃSKI's "active sphere" theory of concentration depolarization is specially suitable to be developed for the case of multicomponent solutions. Treating this case for a solution containing only dye I and dye II Jabłoński comes to the equation [1]:

$$r = r_0 \frac{\bar{F}_D}{\bar{F}_D + \bar{F}_A + \bar{F}'_A}$$

where r_0 is the limiting value of the emission anisotropy (EA) r of dye I for concentrations approaching zero, and \bar{F}_D , \bar{F}_A , \bar{F}'_A , are the total probabilities that the light is emitted in solution by the donor I, and an acceptor I excited by transfer from the donor I or from a molecule of dye II, respectively [2]. In solutions with two dyes having overlapping absorption spectra one excites both dyes and transfer may occur from dye II (with lower 0—0 transition frequency) to dye I only before relaxation to a Boltzmann distribution of the first excited electronic state of dye II. Thus, if one wants to calculate r numerically from Eq. (1) one must take into account not only the retransfer itself but also its before-relaxation mechanism [3]. For a two component solution a numerical calculation of r according to Eq (1) is very troublesome and computer-time consuming.

The aim of this paper was to measure the influence of the concentration depolarization of the fluorescence on the excitation wavelength for two-component solution with increasing absorption spectra overlap.

Experimental

Three two-component dye solutions were chosen:

1. tryptaflavine plus rhodamine B, 2. uranine plus rhodamine B, 3. rhodamine 6 G plus rhodamine B. The donors were, tryptaflavine, uranine and rhodamine 6 G, respectively. The solvent was a glycerol-alcohol mixture experimentally selected to give a possibly low dimer formation (which in the worst case did not exceed 2%). The optical density of the mixed solutions was equal to the sum of the optical densities of the pure components.

The absorption and emission spectra were carefully measured to find the 0—0 transition wavelengths, which for the donor 1, 2, 3 were 476.5 nm, 510 nm, 550 nm, respectively. The excitation of two-component solution with their appropriate 0—0 transition wavelength eliminates before-relaxation effects.

The fluorescence polarization of pure and mixed solution were measured by a method described earlier [4]. However, in addition to an excitation monochromator we used a second one in the emission path, which make possible an accurate selection of the wavelength of the emission maximum. This is necessary since there is a strong overlap of the emission spectra of the donor and acceptor and a special technique of polarization measurements must be applied to calculate the EA of the donor itself. This technique is described in [5]. During the polarization measurements an observation of the front surface of the cuvette illuminated under a small angle, took place. The thickness of the cuvette was chosen so as to obtain a maximum optical density of 0.1.

The results of the polarization measurements are plotted in Figs. 1—5, together with the absorption spectra of the two dyes forming the mixtures 1, 2 and 3. The general conclusion is that the concentration depolarization of the mixed solutions (upper curves) is always less pronounced than the one for pure solutions. The solution 1 has a negligible absorption spectra overlap and the mutual position of the two

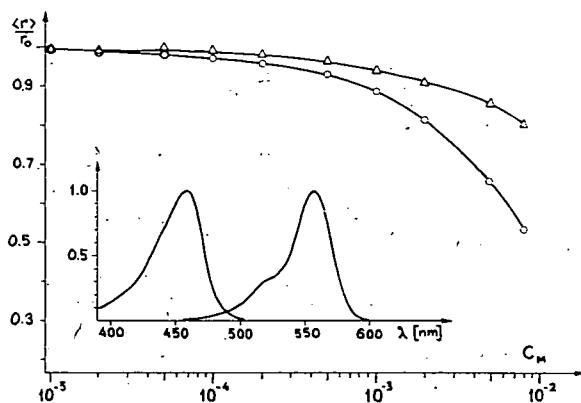


Fig. 1. The dependence of the EA on concentration of pure tryptaflavine and its equimolar mixture with rhodamine B. (Inserted are their absorption spectra). Excitation wavelength $\lambda = 476$, nm

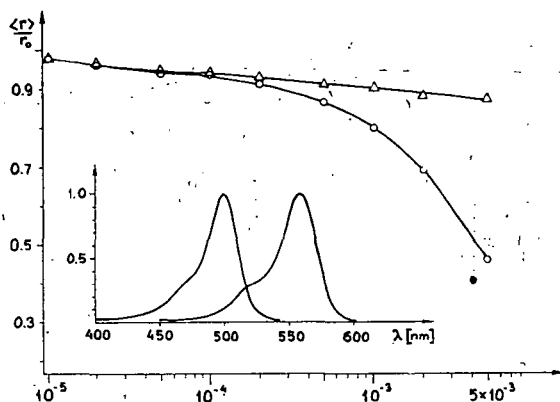


Fig. 2. The dependence of the EA on concentration of pure uranine and its equimolar mixture with rhodamine B. (Inserted are their absorption spectra.) Excitation wavelength $\lambda = 510$ nm

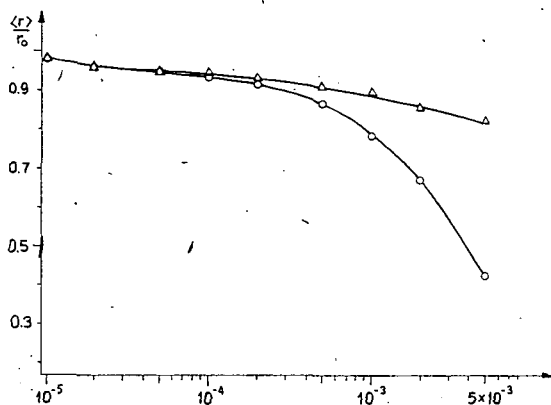


Fig. 3. The dependence of the EA on concentration of pure uranine and its equimolar mixture with rhodamine B. Excitation wavelength $\lambda = 460$ nm

curves in Fig. 1 does not depend on excitation wavelength. The dependence of EA on concentration of pure rhodamine 6 G or the mixed dyes combination 3 is illustrated in Fig. 4 and 5. Then, although the polarization of the donor in mixed solution is always higher as compared with the one of the pure solution, this difference is smaller for shorter excitation wavelength (500 nm) than for the 0—0 transition wavelength 550 nm. As we see in Fig. 2 and 3, which represent the experimental results for the dye combination 2 (with smaller overlap), there is also a difference between the upper and lower curves due to different excitation wavelength. This λ_{exc} dependent difference is however smaller than the respective value for the dye combination 3.

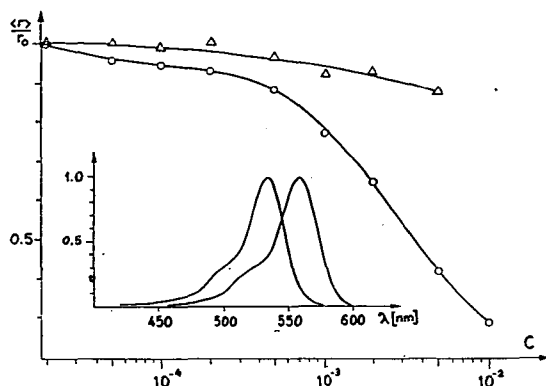


Fig. 4. The dependence of the EA on concentration of pure rhodamine 6 G and its equimolar mixture with rhodamine. B. (Inserted are their absorption spectra). Excitation wavelength $\lambda = 550$ nm

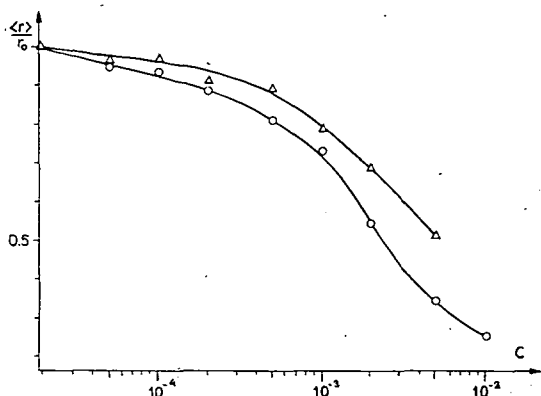


Fig. 5. The dependence of the EA on concentration of pure rhodamine 6 G and its equimolar mixture with rhodamine. B. Excitation wavelength $\lambda = 550$ nm

Conclusions

The above reported experimental results can not be explained on the basis of FÖRSTER'S "very weak" interaction case with the assumption that excitation energy transfer takes place after a Boltzmann distribution of vibrational energy has been established. The question arises whether it is enough to assume that in the case of "very weak" interaction excitation energy transfer takes place before a vibrational energy relaxation or whether we have to assume a "weak" interaction.

This problem was discussed in a number of papers [5—9]. Recently KENKRE and KNOX [10, 11] as well as PAILLOTIN [2] published theories expressing a different

point of view on possible intermediate interactions between molecules in solutions from which it follows that the rate of transfer between two isolated molecules must not be strictly R^{-6} (very weak interaction) or R^{-3} (weak interaction) distance dependent.

Without numerical calculation on the basis of the "active sphere" concentration depolarization theory (which we aim to perform) our experimental results do not answer the question what kind of mechanism is responsible for "before-relaxation" excitation energy transfer. The interpretation of our results leads, however, to the conclusion that such mechanism exists. In Fig. 6 three level diagrams are drawn

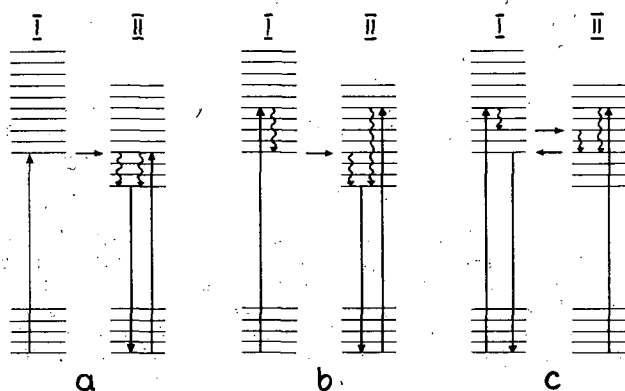


Fig. 6. Level diagrams for two molecules with different 0—0 transitions: *a* Excitation to the 0—0 level of I. *b* Excitation to higher vibrational levels. Energy transfer is of the "after-relaxation" kind. *c* Excitation to higher vibrational levels of the both molecules, "before-relaxation" transfer and retransfer is possible

illustrating possible excitation energy paths in and between two molecules with different 0—0 transition. The diagram "a" illustrates the case of 0—0 transition excitation of the donor. Any kind of transfer from molecule II to molecule I is not possible. The energy transfer from molecule I to molecule II causes that the efficiency and the decay time of the fluorescence of molecule I decrease, thus lowering also the concentration depolarization. The case "b" represent the situation where "before-relaxation" energy transfer is forbidden; also here any transfer from II to I is not possible. In that case the polarization of the fluorescence emitted from molecule I can not depend on overlap of absorption spectra or on λ_{exc} . Finally in the Fig. 6c the excitation energy-paths for "before-relaxation" transfer are illustrated. The excitation energy transfer to molecule I may be a retransfer (changing only the efficiency) or a normal transfer of energy from the primarily excited molecule II (this means that molecule I emits unpolarized sensitized fluorescence). Both effects decrease the polarization of the donor fluorescence.

References

- [1] Jabłoński, A.: Acta Phys. et Chem. Szeged. 20, 223 (1974).
- [2] Cherek, H.: Bull. Acad. Polon. Sci. 24, 135 (1976).
- [3] Jabłoński, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. 20, 243 (1972).
- [4] Bauer, R. K.: J. Phys. E Scientific Instruments 3, 965. (1970).
- [5] Bauer, R. K., E. Rabinowitch: Institute of Physics, N. Copernicus University, Toruń 1971, Preprint No. 162.
- [6] Gueron, M., Eisinger and R. G. Shulman: J. Chem. Phys. 47, 4077, (1967).
- [7] Bauer, R. K.: Acta Phys. Polon. 25, 975 (1969).
- [8] Bauer, R. K., L. Szalay and E. Tombacz: Biophys. J. 12, 731, (1972).
- [9] Hizhnyakov, V. and I. Tehver: phys. stat. sol. 39, 67 (1970). Inst. of Phys. Acad. of Sci. of Estonian SSR, Tartu 1974, Preprint 31.
- [10] Kenkre, V. M.: Phys. Lett. 47A, 119 (1974).
- [11] Kenkre, V. M. and R. S. Knox: Phys. Rev. Lett. 33, 803, (1974).
- [12] Pailiotin, G.: J. Theor. Biol. 36, 223 (1972), (The doctor thesis 1974).

**ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДРЕЛАКСАЦИОННОГО ПЕРЕНОСА
ЭНЕРГИИ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ
ОТ ПЕРЕКРЫТИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ**

Р. К. Бауер и Х. Черек

Измерялось изменение анизотропии флуоресцентной эмиссии (АЭ), обусловленное концентрационной деполяризацией при увеличении величины перекрытия спектров поглощения. В случае пренебрежимого перекрытия экспериментальные данные хорошо совпадают с предсказыванием теории Яблонского, независимо от длины волны возбуждения. Однако, если перекрытие спектра донора и акцептора значительно увеличится, измеренная АЭ зависит от длины волны возбуждения. Это может быть результатом предрелаксационного обратного переноса.

ON THE EXPLANATION OF THE APPEARANCE OF TWO FLUORESCENCE BANDS OF THE BENZIMIDAZOLE CATION

By

I. JANICH and P. RISTICH

Institute of Physics, Faculty of Science, Novi Sad, Yugoslavia

J. CZAJKO

Luminescence Research Group, Institute of Physics, University of Gdańsk,
Gdańsk, Poland

The benzimidazole cation in weak acidic media has two completely different fluorescence spectra with regard to the position (3700 Å and 2870 Å) and shape. Comparing them with the absorption spectrum of the cation we have supposed that in the excited state there is the intramolecular proton transfer from nitrogen (1) to nitrogen (3). At liquid nitrogen temperature the change of acidity of the medium causes the transformation of one form of fluorescence spectrum into the other.

The monocation-dication equilibrium constant in the first excited singlet state was determined by means of fluorometric titration.

Benzimidazole as antimetabolic [1] has attracted the attention of many authors and become the object of their research. The cation-molecule equilibrium constant (pK_1 5.53), and molecule-anion equilibrium constant (pK 12.3) in the ground state were determined by ALBERT *et al.* [2]. ROGEPS *et al.* [3] have determined the cation-molecule equilibrium constant in the first singlet excited state (pK 5.3) by fluorometric titration and concluded that it is not considerably different from that in the ground state.

Using WELLES' method [4], LONGWORTH *et al.* [5] have calculated the difference between pK_1^* and pK_1 and obtained the value $\Delta pK = 6.3$. Already in the recorded absorption and fluorescence polarization spectra SCHÜTT *et al.* [6] have noticed that the fluorescence spectrum of the cation of benzimidazole at -180°C consists of two different bands (longwave and shortwave bands) and that the longwave fluorescence band corresponds to the absorption band 1L_a , whereas the shortwave fluorescence band corresponds to the 1L_b absorption band.

KONDO *et al.* [7] suppose that the 1L_a state of the cation in the excited state is more polar than in the 1L_a state. Therefore the 1L_a state is strongly stabilized by the interaction with the polar solvent molecules, while the 1L_b state is not, and that the reversal of the two excited energy levels can occur while the separation between them is small. The results is that in aqueous solutions at room temperature only the long-wave fluorescence band of the benzimidazole cation appears. This supposition is not completely supported by experimental evidence.

Experimental

Benzimidazole of the quality "prissimum" was obtained from "Fluka" and used without further purification. Ethanol, sulphuric, perchloric, phosphoric, boric and acetic acids, as well as sodium hydroxide are p. a. commercial reagents without their own luminescence. The solvent of the aqueous solutions of benzimidazole was a Britton-Robinson buffer, whereas for super alkaline and super acidic media concentrated NaOH and concentrated H_2SO_4 in water, respectively, were used. Hammett's acidity function (H_0) and pH values of superalkaline solutions were determined by the well known methods [8, 9].

Absorption spectra were recorded on the VSU—1 type "Zeiss" spectrophotometer, whereas luminescence spectra were recorded on a Aminco. Bowman SPF with an ellipsoidal mirror condensing system. The photomultiplier 1P28 was used for detection, whereas low temperature was attained with liquid nitrogen using a quartz Dewar-cold finger assembly. Luminescence spectra were corrected on the response of spectral sensitivity of the apparatus and detector.

Results and discussion

The absorption spectra of benzimidazole dissolved in aqueous solutions are shown in Fig. 1. The isosbestic point for three forms of dissociation: cation molecule and anion

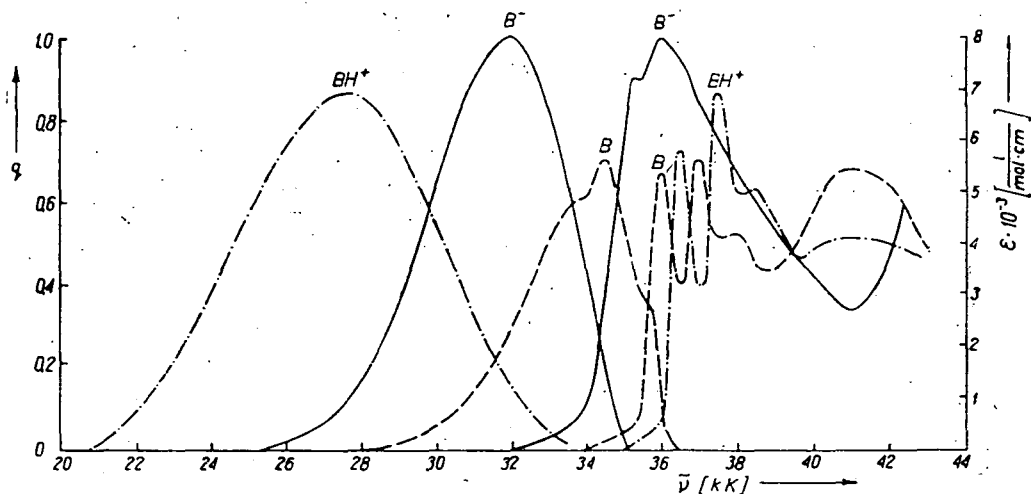
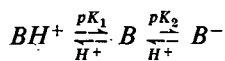


Fig. 1. Fluorescence and absorption spectra of benzimidazole (10^{-4} M) in aqueous solutions at 295 °K: cation (BH^+), pH 1.6; molecule (B), pH 8; and anion (B^-), pH 18.5

is at $39\,400\text{ cm}^{-1}$. Each form of dissociation has a corresponding fluorescence spectrum (Fig. 1). It is evident that in the cation fluorescence band the Stokes shift is too great so that it is completely separated from the cation absorption spectrum. The quantum yields of fluorescence in aqueous solutions at room temperature for cation, molecule and anion are 0.76, 0.80 and 0.06, respectively.

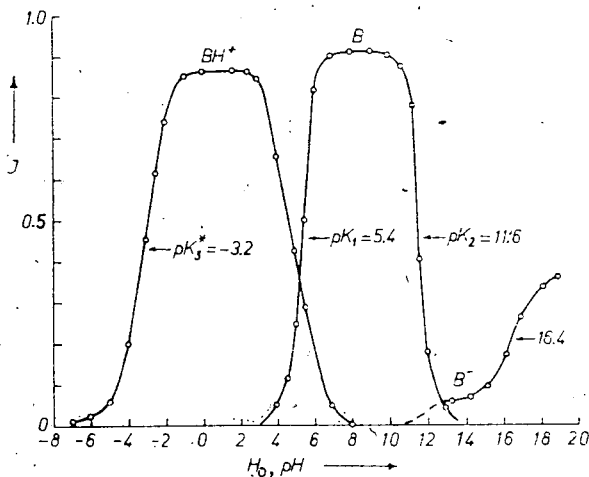


Fig. 2. Effect of H_0 and pH on relative fluorescence intensities of benzimidazole dissociation forms (10^{-4} M) activated by radiation of 2540 \AA wavelength at 295 K . BH^+ , B , and B^- represent the fluorometric titration curves for monocation, molecule and anion, respectively

Fig. 2. shows the pH change effects upon the fluorescence characteristics of benzimidazole dissolved in water (10^{-4} M). The fluorescence intensities of various forms of dissociation are related in the same way as its quantum yields. The pK values of the cation-molecule and molecule-anion equilibria ($pK_1\ 5.4$ $pK_2\ 11.6$) obtained from the change in fluorescence intensity showed no real difference from those obtained from hydrogen ion titration (5.53, 12.3).

From the shift of the half-height of the longwave absorption band caused by ionization, using Weller's equation, we obtained pK_1^* 4.2 for the cation-molecule equilibrium constant, and pK_2^* 10.2 for the molecule-anion equilibrium constant in the excited singlet state. The same constants calculated from the shift of fluorescence spectra caused by ionization have the following values: pK_1^* 16.2 and pK_2^* 11.1

Fig. 2. shows the fall of the cation fluorescence intensity with the half-height at $H_0 - 3.2$. This process is reversible. Therefore it can be supposed that the above-mentioned fluorescence intensity change is caused by the protonation of monocation ion in the excited state, while dication is nonfluorescent. According to this supposition, it follows that the monocation-dication equilibrium constant in the excited state is $pK_3^* - 3.2$, and that the equilibrium is completely established during the excited state of monocation. The corresponding equilibrium constant in the ground state is $pK_3 < -10$ because, as we have said, the absorption spectrum does not change

essentially up to $H_0 - 8.8$. Thus the monocation in the excited state is a stronger base than in the ground state.

In superalkaline aqueous solutions (pH 15–19) there is considerable increase of fluorescence intensity with half-height at pH 16.4 without a simultaneous change of the absorption spectrum of anion. The process is reversible and the fluorescence spectrum is not essentially different from that of anion which can be recorded in the region pH 13–15. However, there is little probability that this is the molecule-anion equilibrium in the excited state at pK_2^* 16.4, considering that by Weller's formula as has been said earlier, considerably lower values of pK_2^* (10.2 and 11.1) are obtained.

The fluorescence spectra of benzimidazole cation in the solution ethanol + 0.01 N of sulphuric acid at room temperature and liquid nitrogen temperature are shown in Fig. 3. together with the absorption spectrum of the same solution at room temperature. These two fluorescence bands of benzimidazole cation are well known in literature [6, 7]. The longwave band (3700 Å) corresponds to that in aqueous solution in Fig. 1., with very great Stokes shift, whereas the shortwave band (2870 Å) has negligible Stokes shift and mirror symmetry with 1L_b absorption band.

Our supposition for the appearance of two fluorescence bands of cation, so very far from each other (about 700 Å), is the following: In the excited singlet electronic state in the cation of benzimidazole, in weak acidic solutions at room temperature, there is the intramolecular proton transfer from nitrogen (1) to nitrogen (3), followed by fluorescence emission in the form of the longwave fluorescence band (3700 Å) of cation, as shown on the Diagram I.

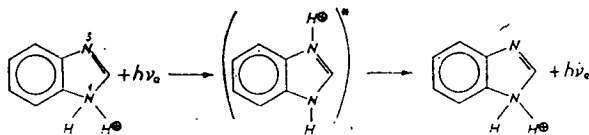

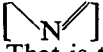


Diagram I.

Thus, the cation of one structure absorbs, whereas the cation of the other structure emits radiation. In the ground state the basicity of nitrogen (1) is higher than that of nitrogen (3), which results from the shift of the absorption 1L_b band of cation and molecule, and the protonation of nitrogen (1) occurs. However, nitrogen (1)  in the excited state is a weaker base than in the ground state ($pK_1^* > pK_1$), whereas nitrogen (3)  in the excited state is a stronger base than in the ground state [4] ($pK_1^* > pK_1$). That is the cause of the proton transfer from nitrogen (1) to nitrogen (3) during the excited state of cation.

At room temperature in the aqueous solutions the process of proton transfer shown on Diagram I is practically completed. However, in ethanol solutions a short-wave fluorescence band (2870 Å) of weak intensity is seen, whereas in *n*-hexane solution these two fluorescence bands of cation are approximately of the same intensity (Fig. 3.). Thus with the increase of the polarity of the solvent there is an increase of the intensity of fluorescence band 3700 Å, while that of the band 2870 Å decreases. At liquid nitrogen temperature this proton transfer almost disappears during the excited state of cation, so that only 2870 Å band appears.

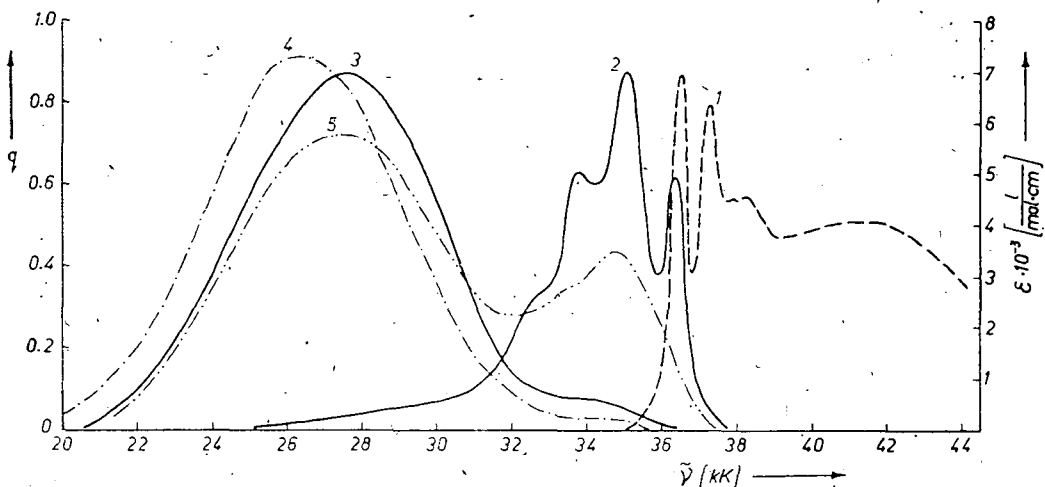


Fig. 3. Absorption and fluorescence spectra of benzimidazole monocation (10^{-4} M):

1. Absorption spectrum in ethanol+0.01 N H_2SO_4 solution at 295 K;
- 2 and 3. Fluorescence spectrum in ethanol+0.01 N H_2SO_4 solution at 77 K and 295 °K, respectively;
4. Fluorescence spectrum in aqueous solution (pH. 1.85) at 295 K;
5. Fluorescence spectrum in n-hexane+0.08 N CCl_3COOH solution at 295 K

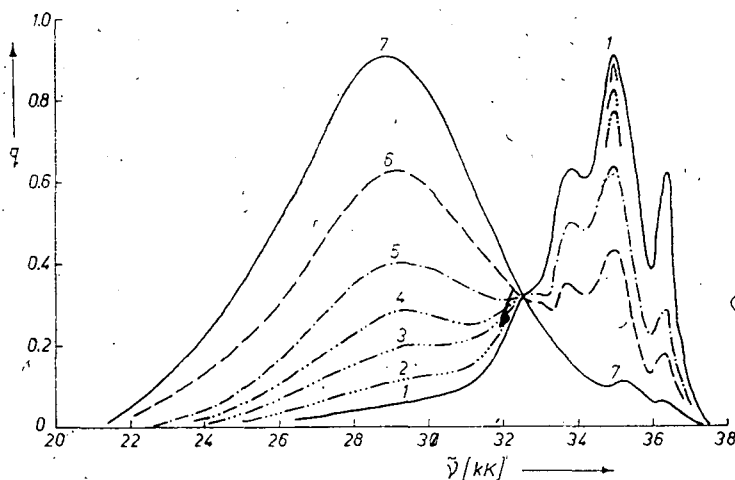


Fig. 4. Fluorescence spectra of benzimidazole (10^{-4} M) at 77 K in ethanol+ H_2SO_4 of different concentrations of H_2SO_4 :

1. — 10^{-2} M; 2. — 0.8 M; 3.— 2.3 M; 4. — 4.3 M; 5. — 8.2 M;
6. — 12.3 M; 7. — 18 M

With the increase of the concentration of sulphuric acid in ethanol solution at liquid nitrogen temperature the fluorescence band 3700 Å appears along with the disappearance of the fluorescence band 2870 Å. (Fig. 4.) At the concentration of sulphuric acid of 18 M the band 2870 Å virtually disappears, whereas the band 3700 Å attains maximum intensity. Under the conditions of high concentrations of the hydrogen ions the solutions, during the excited state of cation, even in solid solutions, the synchronous process of deprotonation of nitrogen (1) and protonation of nitrogen (3) occurs.

The experimental results given in this paper concerning the fluorescence of benzimidazole monocation are not contradictory to the hypothesis of KONDO *ET AL.* [7], given for the explanation of the appearance of the longwave band (3700 Å) of the benzimidazole monocation.

References

- [1] Sanders, L. B., J. J. Cetorelli, J. D. Winefordner: *Talanta*, **16**, 407 (1969).
- [2] Albert, A., R. Goldacre, J. Phillips: *J. Chem. Soc.* 2240 (1948).
- [3] Rogers, K. S., C. C. Cayton: *Anal. Biochem.* **48**, 199 (1972).
- [4] Weller, A. in: *Progress in Reaction Kinetics*; G. Porter, ed. Pergamon Press, Oxford, **1** (1961) 199.
- [5] Longworth, J. W., R. O. Rhan, R. G. Shulman: *J. Chem. Phys.* **45**, 2930 (1966).
- [6] Schütt, H. U., Zimmermann: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 54 (1963).
- [7] Kondo, M., H. Kuwano: *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 1433. (1969).
- [8] Paul, M. A., F. A. Long: *Chem. Rev.* No. **1**, 57 (1969).
- [9] Schwarzenbach, G., R. Sulzberger: *Helv. Chim. Acta* **27**, 348 (1944).

ОБ ОБЪЯСНЕНИИ ДВУХ ПОЛОС ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КАТИОНА БЕНЗИМИДАЗОЛА

И. Янич, П. Ристич и Й. Цайко

Бензимидазол в слабокислой среде имеет два различных, по длине волны (3700 Å и 2870 Å) и по форме спектра, флуоресценции. Сравнивая их со спектром поглощения катиона мы предполагаем, что в возбужденном состоянии имеет место внутримолекулярный перенос протона от азота (1) к азоту (3). При температуре жидкого азота изменение кислотности среды вызывает переход от одной формы спектра флуоресценции к другой. Путем флуориметрической титрации была определена константа равновесия монокатион-дикатион в первом синглетном состоянии.

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ α NPO В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ 77 °К

Л. КОЗМА и Б. ПОЛЯЦКА*

*Институт Экспериментальной физики Университета им.
А. Йозефа, Сегед*

В настоящей работе представлены результаты исследований долгоживущей люминесценции α NPO (2-1-нафтил-/5-фенилоксазола) в полистироле (PS) при 77 °К. Обнаружено, что интенсивности фосфоресценции и замедленной флуоресценции зависят от концентрации α NPO в PS. В работе дана схема энергетических уровней α NPO в PS и чистого PS. На основе данной схемы установлено влияние эксцимерного уровня на синглетт-триплетные переходы молекул α NPO.

1. α NPO является соединением из группы фенилоксазолов. Растворы этих соединений нашли применение как сцинтиляционные счетчики [1], а также использовались в активной среде лазеров [2]. Интересным требованием является полное открытие спектроскопических свойств этих систем. Сравнительно много данных известно о переходах из синглетных состояний [1], однако нет информации о переходах из триплетных состояний α NPO. При большой концентрации наблюдается эксцимерная флуоресценция как в жидких [1], так и в твердых полимерных растворах [3].

Цель настоящей работы: исследование переходов с триплетным состоянием и определение их связей с переходами из синглетных состояний в процессе взаимодействия между молекулами α NPO, при образовании эксцимера.

2. Исследования проводились в твердых полистироловых растворах (PS) с разной концентрацией α NPO в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$ м/л, при температуре 77 °С. Образцы α NPO в PS получены путем соответствующей механической обработки термически полимеризованных растворов α NPO в стироле [3]. Чистота примененных соединений соответствует чистоте материалов использованных в работе [3].

Информации о переходах были получены из спектров: фосфоресценции (ϕ), флуоресценции (ϕ_l), замедленной флуоресценции (ϕ_{fl}), возбуждения фосфоресценции, возбуждения замедленной флуоресценции, а также из времени затухания фосфоресценции.

Для возбуждения люминесценции использованы ксеноновая лампа ХВО 450, а также зеркальный монохроматор SPM—1. Спектры люминесценции (ϕ , ϕ_l , ϕ_{fl}) измерены при $\lambda_B = 350$ нм.

Для временного спектрального распределения фосфоресценции и замедленной флуоресценции служил механический флуороскоп и дифракционный спектрофотометр типа ДФС — 12 с фотоумножителем ЕМІ 9558 А. Образцы

* Институт физики Гданьского Университета, Группа Молекулярной Спектроскопии, Гданск, Польша.

охлаждались жидким азотом. Время затухания фосфоресценции измерено способом, приведенным в работе [4]. Растворы исследовались с концентрацией 10^{-3} м/л. Возбуждающий свет разделен фильтрами и центральная длина волны полосы составляла 350 и 420 нм.

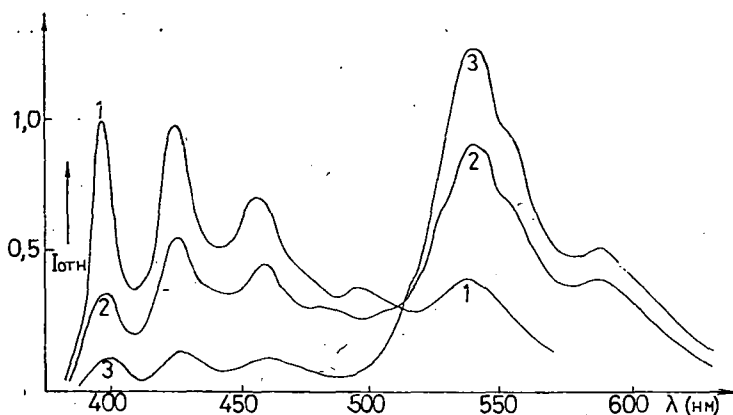


Рис. 1. Спектры фосфоресценции и замедленной флуоресценции α NPO в PS при 77 °K. Концентрация в моль/л.: 1 — 10^{-4} ; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$, 3 — 10^{-3} .

3. На рисунке 1 представлены спектры фосфоресценции и замедленной флуоресценции с разной концентрацией α NPO в PS, при температуре 77 °K. Следует отметить, что при комнатной температуре не проявляются долгоживущие излучения. Концентрационное изменение спектров фосфоресценции и замедленной флуоресценции на рис. 1 дано для одинакового поглощения α NPO. В пределах концентрации $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ м/л проявляется самое большое изменение интенсивности полос фосфоресценции и замедленной флуоресценции.

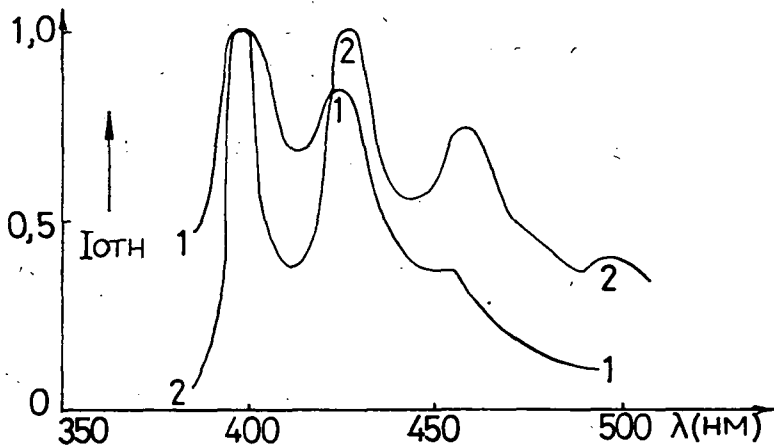


Рис. 2. Спектры флуоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) для 10^{-4} моль/л при 77 °K α NPO в PS.

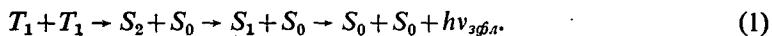
При этом наблюдается, с увеличением концентрации рост интенсивности фосфоресценции, а также значительное понижение интенсивности замедленной флуоресценции. При увеличении температуры свыше 77°К, уменьшается интенсивность обоих излучений таким образом, что их соотношение не изменяется. Изменение длины волны возбужденного света в длинноволновой полосе поглощения α NPO — даже в антистоксовой области не приводит к изменениям положений полос ϕ и $зфл$, как это наблюдалось для красителей [4].

Распределение энергии в спектре фосфоресценции не зависит от концентрации в исследуемых пределах концентраций. Спектр фосфоресценции оказывается структуральным и зеркально симметричным к спектру возбуждения фосфоресценции. Затухание фосфоресценции является экспоненциальным. Среднее время жизни в триплетном состоянии получено из кривой затухания фосфоресценции и для концентрации 10^{-3} м/л, составляет 2 мксек.

Рис. 2 дает сравнение спектров флуоресценции и замедленной флуоресценции для концентрации 10^{-4} м/л при температуре 77°К. Спектр флуоресценции для этой концентрации показывает молекулярный характер излучения [3]. Спектры $фл$ и $зфл$ отличаются в длинноволновой части спектра. Увеличение интенсивности длинноволновой части спектра $зфл$ обусловлено накладкой на структурный спектр $зфл$ бесструктуральной полосы эксимерной замедленной флуоресценции $зфл$. Надо отметить, что наблюдается более резкая осцилляционная структура спектра $зфл$, чем в спектре $фл$.

Рис. 3. представляет схему энергетических уровней молекулы α NPO в PS полученных на основе этих, а также более ранних исследований [3]. Кроме того на рис. 3 показана схема уровней растворителя, (полистирола) на основе данных работы [5]. Из схемы видно, что разница между состоянием S_1 и T_1 для молекулы α NPO составляет $\Delta E_{S_1, T_1} \approx 0,8$ эВ Система возбуждалась к первому электронному состоянию α NPO (S_1). Как видно из схемы растворитель (PS) в этой области является прозрачным. Следует отметить, что эксимерный уровень молекулы α NPO (SS^*) находится выше самого низкого осцилляционного состояния триплетного уровня ($v_0 T_1$).

4. Вообще можно здесь рассматривать два механизма ведущих к эмиссии $зфл$, обозначаемые в сокращении $зфл$ типа Е и $зфл$ типа Р. $зфл$ типа Е является результатом $T \rightarrow S$ термически активированного перехода и характерна для этого процесса, что $I_\phi/I_{зфл}$ линейно уменьшается с увеличением температуры. Следовательно, переход $T \rightarrow S$ оказывается более вероятным для систем с малой разницей энергии между состояниями S и T , а также для более высоких температур. Для α NPO, значение разницы энергии ΔE_{ST} является большой, а кроме того I_ϕ и $I_{зфл}$ равномерно уменьшаются с увеличением температуры, поэтому можно предполагать, что в этом случае не имеет место $зфл$ типа Е, характерного для молекул красителей. Из приведенной энергетической схемы (рис. 3) видно, что для α NPO $2E_{T_1} \approx E_{S_2}$ (где E_{T_1} — энергия первого триплетного состояния, определенная из спектра ϕ , E_{S_2} — энергия второго электронного состояния, определенная из спектра поглощения и возбуждения флуоресценции). Следовательно, более вероятным становится здесь двуфотонный процесс аннигиляции $T-T$, значит $зфл$ типа Р. Последующие этапы этого процесса можно представить следующим образом:



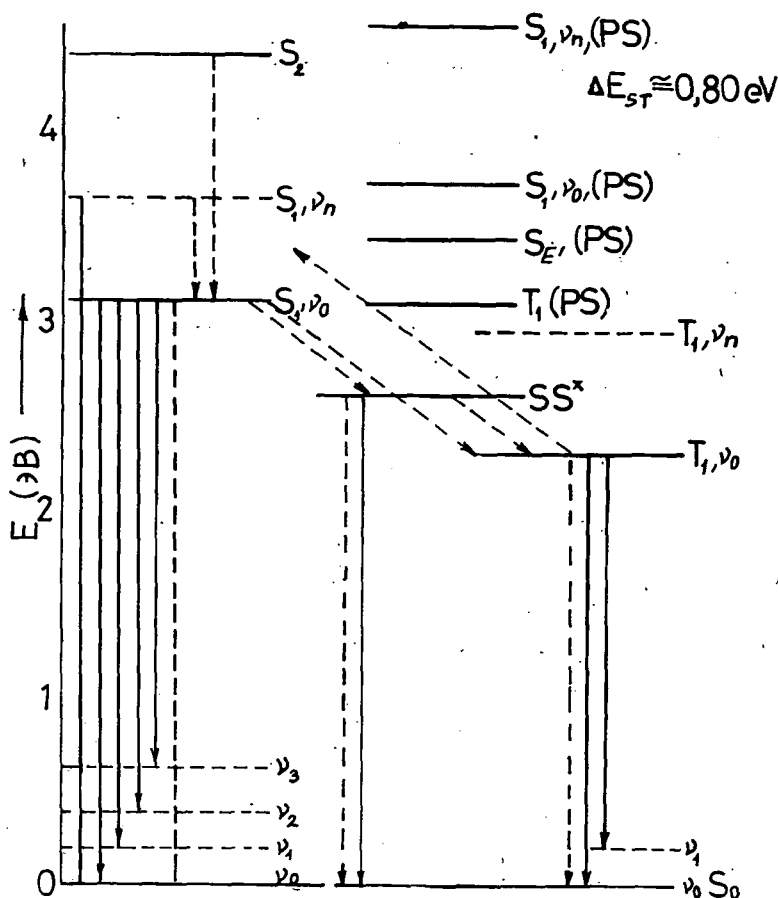
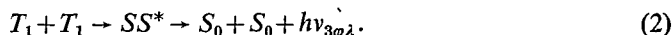


Рис. 3. Схема энергетических уровней исследованной системы: S_0 , S_1 , S_2 — синглетные, SS^* — эксимерный, T_1 — триплетный уровни энергии α NPO; $S_1(PS)$ — синглетный, $S_E(PS)$ эксимерный, $T_1(PS)$ — триплетный уровни полистирола.

При увеличении концентрации падает $I_{зфл}$ (рис. 1), а одновременно появляется полоса эксимерной замедленной флуоресценции $\mathcal{E}_{зфл}$, с максимумом при 485 нм (рис. 1, кривая 2). Небольшая интенсивность этой полосы по отношению к молекулярной флуоресценции по всей вероятности обусловлена сильной безызлучательной деградацией энергии состояния, характерного для молекулы α NPO. Схематически механизм образования $\mathcal{E}_{зфл}$ можно представить в этом случае в виде (2)



Оба эти процесса можно считать как $T-T$, передачу энергии, причем процесс (1) может происходить на расстояниях значительно превышающих расстояние между молекулами [6]. $\mathcal{E}_{зфл}$ наблюдается при значительно меньших концент-

рациях чем кратковременная ϕ л. Похожая закономерность наблюдалась для $\Xi_{\text{зфл}}$ пирена [6]. Это связано с тем, что при появлении кратковременной флуоресценции сначала образуется синглет — возбужденный мономер, а при замедленной — возбужденный димер.

На основе спектра фосфоресценции и времени затухания фосфоресценции можно предполагать, что эта эмиссия соответствует молекулярному (неассоциированному) состоянию молекулы α NPO. Следовательно, несмотря на большие концентрации α NPO в PS не наблюдается эксимерная фосфоресценция.

Уменьшение интенсивности зфл при увеличении концентрации раствора (рис. 1) можно объяснить на основе схемы рис. 3. Именно допускается участие состояния SS^* в деактивации состояния S_1 , достигнутого путем аннигиляции $T \rightarrow T$. Переход $SS^* \rightarrow S_0$, как излучательный так и безызлучательный является конкурирующим процессом по отношению к $S_1 \rightarrow S_0$ и приводит к падению $I_{\text{зфл}}$ и появлению полосы $\Xi_{\text{зфл}}$. Зато увеличение интенсивности фосфоресценции с увеличением концентрации α NPO в PS может быть вызвано переходом $SS^* \rightarrow T$. Подобный процесс увеличения интенсивности фосфоресценции наблюдается при димеризации красителей [7] тогда, когда уровень экситонного расщепления лежит выше триплетного состояния молекул. Однако на основании спектра возбуждения фосфоресценции α NPO в PS можно предполагать, что здесь происходит переход $S_0 \rightarrow T$ который тоже может привести к увеличению интенсивности фосфоресценции с увеличением концентрации α NPO.

На основании полученных информации видно, что оптическое возбуждение растворов α NPO в PS приводит к ряду взаимно конкурирующих процессов. Следовательно, точное решение этого вопроса требует дополнительных количественных исследований.

* * *

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору И. Кечкемети, директору института Экспериментальной физики, за постоянное внимание к работе.

Литература

- [1] Birks, J. B.: Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley Interscience, London (1970).
- [2] Борусевич, Н. А., В. В. Грузиновский, Л. Н. Куцына: ЖПС 12, 1111 (1970).
- [3] Polacka, B., H. Szymkowiak: Acta Phys. Polon. 36, 1017 (1969).
- [4] Козма, Л., Б. Немет, М. Хильберт: Acta Phys. Polon. 449, 791 (1976).
- [5] Frank, C. W., L. A. Harrah; J. Chem. Phys. 61, 1526 (1974).
- [6] Parker, C. A.: Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).
- [7] Pant, D. D., C. L. Bhagchandani, K. C. Pant, S. P. Verma: Chem. Phys. Lett. 9, 546 (1971).

77 K PHOSPHORESCENCE OF α NPO IN POLYSTYRENE

L. Kozma and B. Polacka

It has been observed the phosphorescence and delayed fluorescence of α NPO (2-1/-naphthyl/-5-phenyloxazole) in polystyrene (PS), at 77 K. The intensities of the phosphorescence and delayed fluorescence bands depend on the concentration of α NPO in PS. The schema of the energy levels of α NPO and PS molecules is proposed there. It is suggested that the α NPO excimer level influences the singlet-triplet transitions of α NPO molecule.

DEGREE OF POLARIZATION IN DYE-DETERGENT MODEL SYSTEMS

By

E. BÁLINT, J. HEVESI and I. VASS

Institute of Biophysics, Attila József University, Szeged

The degree of fluorescence polarization and the absorption spectra of sodium-lauryl-sulphate (SLS) and thionine (Th) micellar solutions were measured. A simple consideration shows that the local concentration of dyes present in the micelles is proportional to the absorption coefficient. According to measurements the degree of polarization and the absorption characteristics of the systems are determined by the local concentration in the micelles. These dye concentrations (calculated from the concentration depolarization in micellar systems on the base of the FÖRSTER-ORE's theory) are higher by 2 to 3 orders of magnitude than the bulk dye concentration and it seems to be similar to the pigment concentration present in the chloroplasts. The energy transfer between dye molecules can be adequately described by FÖRSTER's theory.

Introduction

Dye-detergent systems are suitable for modelling energy transfer processes occurring during the photosynthesis [1]—[2]. In aqueous solution of detergents aggregates of colloidal dimensions — micelles — are formed above the critical-micelle-concentration (c.m.c.) [3]. If appropriate dyes are added to the micellar solution, the dye molecules will be incorporated into micelles [4], with local concentration exceeding the bulk concentration of the solution [5]. The average distance of the dye molecules, commensurable with those of *in vivo* systems (in chloroplast) can be reached.

In the present paper the degree of fluorescence polarization and the absorption spectra of sodium-lauryl-sulphate (SLS) — thionine (Th) micellar solutions have been investigated in order to obtain information about the local dye concentration and the migration of electronic excitation energy within the micelles.

Materials and methods

The solutions examined were prepared as described in an earlier paper [6]. The concentrations of SLS and Th were varied between $0-8 \cdot 10^{-3}$ M and $1 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-4}$ M, respectively. More details about the determination of the absorption spectra are given in [2]. The degree of fluorescence polarization was determined by using a photoelectric apparatus, constructed in the Institute of Medical Chemistry on the base of the description of KETSKEMÉTY et al. [7]. The calculations were performed by a minicomputer, type Wang—600.

Results and discussion

The absorption spectra of the aqueous solutions of the systems ($k(\lambda)$) have two absorption bands with maxima at 600 nm (α -band) and 565 nm (β -band) attributed to the monomer and to the dimer forms of the dye dissolved in the solution, respectively. In detergent solutions — above the c.m.c., found to be $3.5 \cdot 10^{-3}$ M concentration of the detergent — new absorption bands appear at 460 nm (γ -band) and at 640 nm (δ -band) attributed to dye-detergent complexes and to higher dye-aggregates, respectively (see Fig. 1). Dimer and aggregated form of the dye appear in consequence of high local concentration present in the micelles.

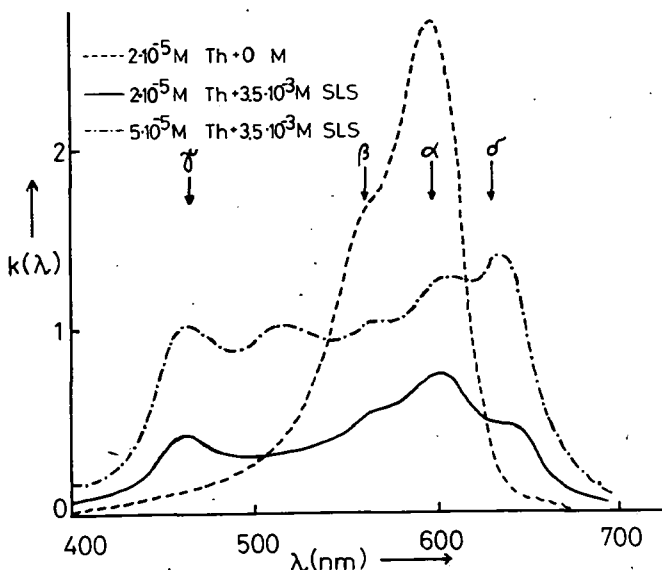


Fig. 1.

The $k(\lambda)_{\max}$ values of the absorption bands are proportional to the local concentration of the corresponding dye form, provided no overlap of the bands exists [8]. In solutions examined only the monomer form of dye are fluorescent [9], therefore the fluorescence polarization depends on the local concentration of the monomers. The bands of the absorption spectra have significant overlap, thus the true values of $k(\lambda)_{\max}$ in the different bands can not be found directly from the measured spectra. Therefore the measured spectra were analysed by the method of ALJENCEV [10].

The true $k(\lambda)_{\max}$ values of the different band — proportional to the local dye concentration — are plotted in Fig. 2 as a function of the dye concentration weighed in at $4.5 \cdot 10^{-3}$ M detergent concentration. Fig. 2 shows that the curves can be approximated by two straight lines having different slopes. With respect to the local dye concentration it can be stated that after reaching a certain dye concentration (shown in Fig. 2 by a break-point in the straight lines) the micelles become saturated —

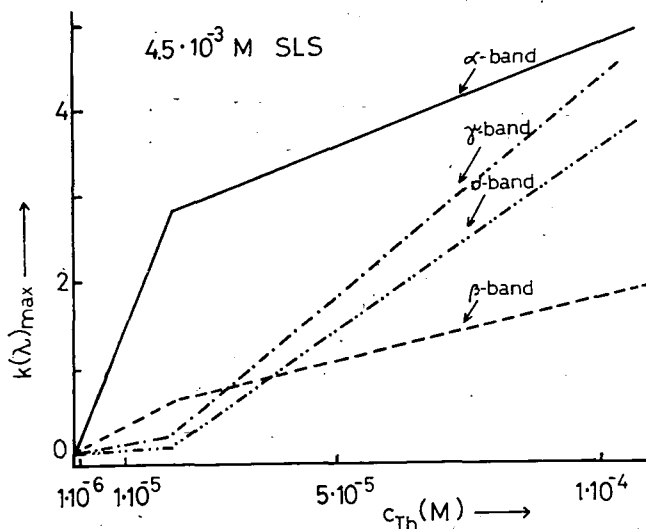


Fig. 2.

the ratio of the monomers and the dimers decreases — and simultaneously aggregates and dye-detergent complexes are formed.

The break-point of the α -band maximum appears at higher dye concentration. Namely, in solutions containing more detergent, the number of micelles increases thus more and more dye molecules are necessary for obtaining the same local concentration in the micelles.

It can be shown by measuring the degree of fluorescence polarization that the absorption and the polarization characteristics of the system examined are determined by the local concentration.

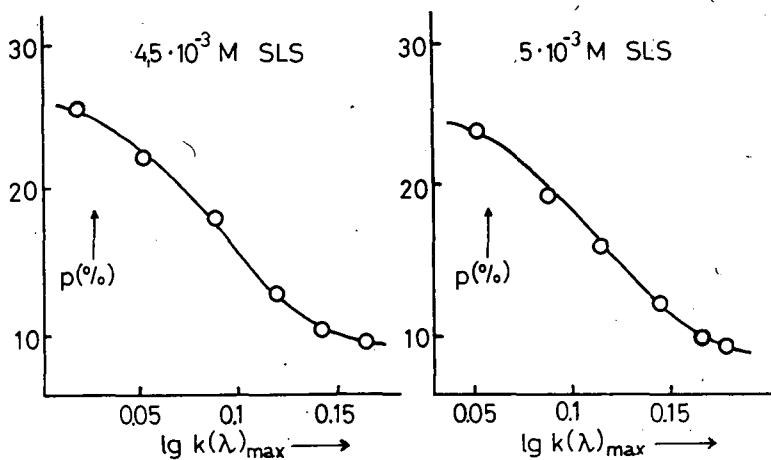


Fig. 3.

Fig. 3 contains the degrees of fluorescence polarization measured at $4.5 \cdot 10^{-3}$ M and at $5 \cdot 10^{-3}$ M detergent concentration as a function of $\log k(\lambda)_{\max}$. The curves are typical concentrational ones. The supposition that the concentrational depolarization in micellar systems can be described by the theory of Förster-Ore [11–12],

permits to calculate the local concentration of the dye molecules present in the micelles. According to this theory the point at $p/p_0 = 0.55$ lies at a given c_0 concentration proportional to the inverse of the cube of the energy transfer constant R_0 [13];

$$c_0 = \frac{3}{4} \frac{1}{N' R_0^3} \quad (1)$$

Calculating with $R_0 = 46 \text{ \AA}$ (obtained from the overlap of absorption and fluorescence spectra of the systems), $c_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ M.

Knowing the values of $k(\lambda)_{\max}$ and that $k(\lambda)_{\max} = K c_{loc}$ pertaining to $c_0 = c_{loc}$ the value of the K constant can be determined and the local dye concentration for another solution can be calculated.

In the table the calculated values of the local concentration are given in the concentration range of $1 \cdot 10^{-6}$ M– $2 \cdot 10^{-4}$ M. It can be seen from the data that the local concentrations are higher by 2 to 3 orders of magnitude than the bulk dye concentration.

The local concentrations given in the table correspond to the average distances from 10 to 60 \AA between the dye molecules. These values are similar to the mean distances of the real pigments present in the chloroplasts.

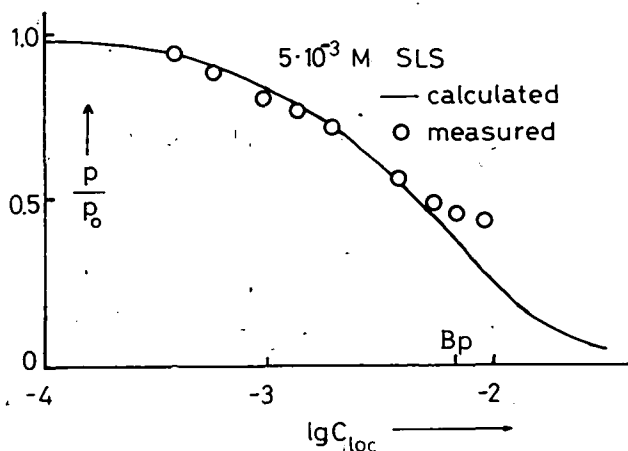


Fig. 4.

Fig. 4 shows the calculated (solid line) and the measured (circles) values of the relative degree of fluorescence polarization (p/p_0) as a function of the logarithmic of the local concentration. The calculation was carried out by the Förster-Ore theory.

It can be seen from the figure that at lower dye concentrations the calculated values and the measured ones of p/p_0 are in a good accordance. At higher concentrations, from the point B_p — corresponding to the local concentration pertaining to the break points in the Fig. 2 — the deviations between the measured and the calculated values are more significant. These deviations, however, can be interpreted by the formation of aggregates and their participation in the energy transfer.

Conclusions

The presented results of fluorescence polarization measurements prove that the structure and the dimensions of the chloroplasts are similar — in certain detergent concentration range — to those found in dye-detergent systems. The excitation energy transfer between the dye molecules present in the micelles can be described by the Förster's theory. Useful information concerning the photophysical processes of the photosynthesis may be expected from the results of further investigations of the same kind of dye-detergent systems.

* * *

The authors are indebted to Prof. L. SZALAY, Director of the Institute of Biophysics for the helpful discussions and for the valuable advices during the preparation of present paper.

References

- [1] Singhal, G. S., E. Rabinowitch, J. Hevesi: Photochem. Photobiol. **11**, 531 (1970).
- [2] Hevesi, J., E. Lehoczki, E. Bálint: Zs. Prikl. Spectr. **13**, 440 (1970).
- [3] McBain, J. W.: Colloid Science (Heath, Boston) (1950).
- [4] Corrin, M. L., W. D. Harkins: J. Chem. Phys. **14**, 641 (1946).
- [5] Hevesi J., E. Bálint, E. Lehoczki: Acta Phys. Polon. Sci. **A38**, 829 (1970).
- [6] Bálint, E., E. Lehoczki, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged, **17**, 16 (1971).
- [7] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged. **3**, 16 (1957).
- [8] Lehoczki, E., J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 11 (1972).
- [9] Lehoczki, E., E. Bálint, J. Hevesi: Zs. Prikl. Spectr. **16**, 97 (1972).
- [10] Fok, M. V.: Trudi FIAN **59**, 3 (1972).
- [11] Förster, Th.: Z. Naturfors. **4a**, 321 (1949).
- [12] Ore, A.: J. Chem. Phys. **31**, 442 (1959).
- [13] Lehoczki, E., K. Csatorday: BBA, **396**, 86 (1975).

СТЕПЕНЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ КРАСИТЕЛЯ-ДЕТЕРГЕНТА

Э. Балит, Я. Хевеси и И. Ваи

Установили, что спектры поглощения и степень поляризации люминесценции растворов тионина в натрийлаурил-сульфате зависят от локальной концентрации тионина в мицеллах. На основе полученных кривых концентрационной деполяризации по теории Фёрстера-рассчитали, что локальная концентрация тионина в мицеллах на 2—3 порядка больше чем введенной в раствор концентрации красителя и достигает концентрации пигмента в мицеллах, характерной для хлоропластов. Перенос энергии между молекулами тионина происходит в соответствии с теорией Фёрстера.

THE EFFECT OF SODIUM IONS ON THE LOW TEMPERATURE FLUORESCENCE SPECTRA AND ULTRASTRUCTURE OF THE GRANUM MEMBRANE

By

S. CHERNISHEVA*, L. A. MUSTÁRDY, GY. I. GARAB and Á. FALUDI-DÁNIEL

Institute of Plant Physiology, Biological Research Center,
Hungarian Academy of Sciences, H—6701, Szeged, Hungary

In chloroplasts, in isolated grana and in fragments of stroma lamellae the effect of Na^+ ions was studied on the low temperature fluorescence spectra and on the ultrastructural pattern of chloroplast lamellae.

The data have shown a complex relationship between the salt-induced change of integral fluorescence and lamellar appression, indicating at least two competing effects. The increase of the F_{685}/F_{685} ratio observed in chloroplasts and grana may be reflecting the alteration of the molecular structure of Photosystem 2, while the increase of the F_{715}/F_{735} ratio can be connected with subultrastructural rearrangements of Photosystem 1.

Introduction

Optimum efficiency of photosynthesis requires a balanced input of quanta to both photosystems. Partitioning of quanta is controlled in general by the relative cross-sections of the photosystems, but in higher plant chloroplasts, also a second mechanism is incorporated which regulates the distribution of quanta. This mechanism operated by the light-harvesting pigment protein is largely influenced by meta cations. As a result, small amounts of divalent and large amounts of monovalent cations can affect considerably the distribution of excitation energy, thus inducing characteristic changes in the fluorescence spectra of chloroplast membranes [1—3]. The cation-regulation of excitation energy distribution is accompanied by ultrastructural changes which lead to the fusion of adjacent membranes forming the lamellar stacks of grana [4]. This series of events correlate the chloroplast ultrastructure with the fluorescence characteristics, and has been the subject of many publications.

These works demonstrated the coincidence of the cation-induced fluorescence and ultrastructural changes, but they could not establish to what extent the process of lamellar appression contributes to the cation regulation of quantum distribution [5].

In this paper we have studied the correlation between the ultrastructural pattern and the low temperature fluorescence spectra of chloroplasts treated with Na^+ -ions in a wide concentration range.

* Permanent address: N. I. Vavilov Institute of Plant Growing, Leningrad, U.S.S.R.

Materials and methods

Seedlings of maize (*Zea mays* L cv. MV 651) were grown in the greenhouse for 9–12 days. Chloroplasts were isolated from the mesophyll of the first leaves in a medium containing 0.35 M sucrose and 0.05 M TRIS, pH 7.5. Grana and stroma lamellae were separated by ultrasonication and differential centrifugation [6].

Isolated chloroplasts, grana or stroma lamellae were suspended in media containing 0.35 M sucrose and various concentrations of NaCl (0.0, 0.1, 0.4 and 1.0 M, respectively). The suspensions were adjusted to 10^{-5} M chlorophyll content and were incubated at 0° for 10 min in the dark.

For electron microscopy the suspensions were centrifuged at 30 000xg for 45 min. The pellets were fixed with 0.1 M glutaraldehyde, postfixed with OsO_4 and embedded in Araldite. Ultrathin sections were prepared on a Porter-Blum ultramicrotome and stained with lead citrate. Electron micrographs were obtained at a magnification of 20 000 in a JEOL 100/B electron microscope. Thickness of the membranes was recorded by microdensitometry on the electron microscope negatives [7].

Fluorescence measurements were performed with dilute suspensions in liquid N_2 with a cell thickness of 0.2 mm [8]. The excitation wavelength was set at 435 nm (band width 5 nm). Emission spectra were detected with a slit adjusted to 4 nm by an RCA 31 034/a multiplier and were corrected for the response of the emission monochromator and photomultiplier.

Results and discussion

High resolution electron microscopy revealed that granum thylakoids were stacked even in the absence of Na^+ -ions. The salt-effect could be seen on the thickness of the double membrane of grana (Fig. 1.). These decreased with increasing concentration of NaCl (Table 1). In the chloroplasts depleted of ions the thickness of double membranes was about the same as for two single membranes. This suggests that in the absence of ions the double membranes slide apart and stacking is due only to a surface contact. With increasing concentration of salt a process of mutual interlocking of the adjacent membranes occurred. The thickness of double membranes measured in chloroplasts in situ [7] corresponded to that of the membrane thickness obtained with 0.4 molar salt. Thus we can suppose that the mutual interlocking of membranes

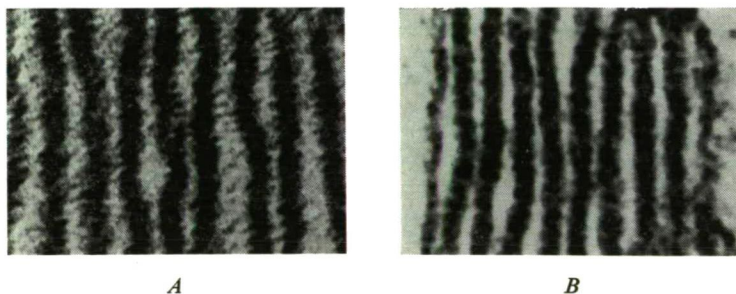


Fig. 1. Changes in the thickness of granum thylakoids. A: granum membranes in sucrose containing no salt, B: granum membranes in sucrose containing 1 M salt (250 000x)

Table I

The effect of Na^+ -ions on the membrane thickness of granum and stroma thylakoids (average and standard deviation from 25 thylakoids)

Material	Concentration of NaCl (M)			
	0.0	0.1	0.4	1.0
Granum membrane (\AA)	153 ± 17	115 ± 10	108 ± 9	102 ± 9
salt effect %		-25	-29	-33
Stroma membrane (\AA)	68 ± 8	67 ± 8	69 ± 7	68 ± 7
salt effect %		(-1)	(+1)	(0)

values in parentheses: not significant

does exist also *in vivo*. In the literature, one can encounter such data which show that with very low doses of Na^+ -ions, the membranes separated [9]. We did not observe this phenomenon with any of the salt solutions applied. With single membranes of stroma lamellae salt dependent changes could not be detected in the membrane thickness.

A representative set of the low temperature fluorescence spectra is shown on the Fig. 2.

In general terms the lowest fluorescence yield was found under the same conditions where the thickness of the membranes was the same as in chloroplasts *in situ* — that is in the presence of 0.1–0.4 M NaCl.

In addition to the salt effect on the integral fluorescence intensity, variations of the spectral distribution of fluorescence were also observed (Fig. 3). The main fluorescence bands with maxima at 685 and 735 nm show the same trend as the integral fluorescence intensity although to a different extent. The intensities emitted at 695 and 705 nm are more or less constant. The change of the fluorescence at 715 nm (representing a hidden band at around 720 nm) deviates from the formers since it shows a monotonous increase as a function of the Na^+ -ion content. The small dip can be accounted for the overlap by the strong band at 735 nm.

The cation-induced fluorescence chan-

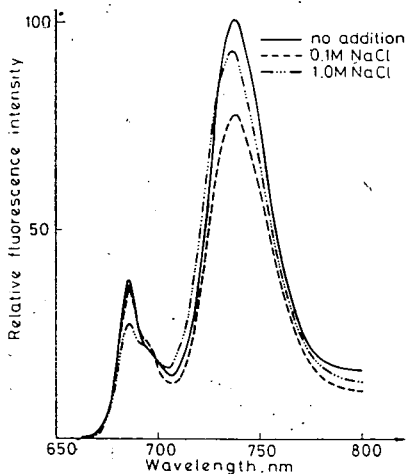


Fig. 2. Low temperature (77°K) fluorescence emission spectra of chloroplasts in a sucrose medium containing no salts (no addition) or after a 10 minute incubation with 0.1 or 1.0 M NaCl (For further details see Materials and methods)

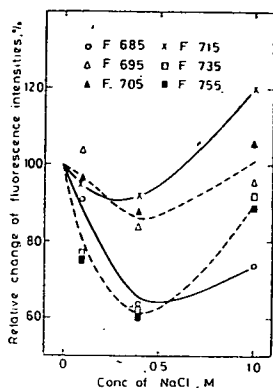


Fig. 3. Changes in low temperature (77 °K) fluorescence intensities of chloroplasts as a function of NaCl concentration

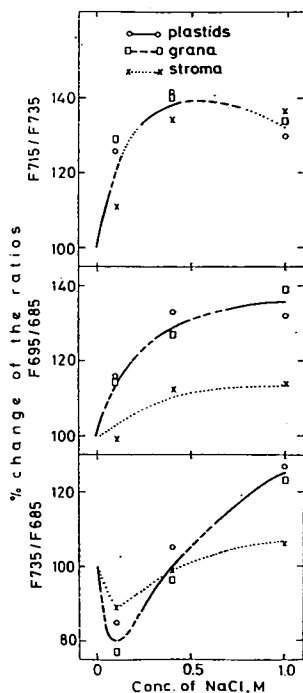


Fig. 4. Changes of the ratios of low temperature (77 °K) fluorescence intensities of chloroplasts and fragments

ges at various wavelengths can be conveniently characterized by the ratios of fluorescence intensities (Fig. 4). The ratios of fluorescence intensities at characteristic wavelengths were compared in the spectra of whole chloroplasts, isolated grana and stroma membranes.

$F715/F735$ increased as a result of Na^+ treatment not only with chloroplasts and grana but also with stroma membranes. The same extent of the change with different types of preparations excludes that the response of the stroma membranes was to be attributed to contamination. This cation-induced fluorescence change is peculiar in the sense that it occurs not only in stacked membranes (containing both photosystems) but also in single lamellae which have only Photosystem 1. Since the thickness of stroma membranes was not affected by salt-treatment we can conclude that the alteration of the fluorescence at 715 nm cannot be connected with gross structural changes of the thylakoid membranes, but rather with a subultrastructural rearrangement of Photosystem 1.

The cation induced change of the $F695/F685$ ratios was an increase as a function of the concentration of Na^+ -ions. This change was about the same with chloroplasts and isolated grana and very slight with the stroma membranes. It can be suggested that this change reflects the alteration of the molecular architecture of Photosystem 2, and can be correlated with ultrastructural change.

The cation induced change of the $F735/F695$ ratio with chloroplasts and grana at low concentrations was similar to the change reported by WYDRZYNSKY *et al.* [10]. At higher salt concentrations however the tendency of the change was reversed. The reversal of the change shows the action of two competing effects which cannot be correlated with the monotonous decrease of the thylakoid thickness. The complexity of effects and diverse views in the literature suggest that more than one mechanism is involved in the action of salts [11, 12]. With stroma membranes the change was much slighter. In this case as well as in the case of the slight change observed in the $F695/F685$ ratio in stroma membranes one can suggest that the changes are due to contamination by granum fragments.

Our data have shown that some cation-induced

fluorescence changes are intimately connected with the membrane thickness some fluorescence changes are not.

The relationship between lamellar appression and fluorescence proved to be complex and indicated at least two competing effects.

References

- [1] Murakami, S. and L. Packer: Arch. Biochem. Biophys. **146**, 337. (1971).
- [2] Sun, A. S. K., and K. Sauer: Biochim. Biophys. Acta **256**, (1972).
- [3] Krause, G. H.: Biochim. Biophys. Acta **333**, 301. (1974).
- [4] Murata, N.: Biochim. Biophys. Acta **245**, 365. (1971).
- [5] Mohanty, P., B. Z. Braun and Govindjee: Biochim. Biophys. Acta **292**, 459. (1973).
- [6] Jacobi, G.: Methods in Enzymology **23**, 289. (1971).
- [7] Mustárdy, L. A., E. Machowicz, and A. Faludi-Dániel: Protoplasma **88**, 65 (1976).
- [8] Garab, Gy. I., S. Chernisheva, J. G. Kiss and A. Faludi-Dániel: FEBS Lett. **61**, 140. (1976).
- [9] Gross, E. C., R. I. Zimmermann and G. F. Hormats: Biochim. Biophys. Acta **440**, 59 (1976).
- [10] Wydrzynsky, T., E. L. Gross, and Govindjee: Biochim. Biophys. Acta **376**, 151 (1975).
- [11] Malkin, S. and Y. Siderer: Biochim. Biophys. Acta **368**, 422 (1974).
- [12] Gross, E. L. and S. H. Prasher: Arch. Biochem. Biophys. **164**, 460 (1974).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ И УЛЬТРАСТРУКТУРУ МЕМБРАН ГРАН

С. Чернишева, Л. А. Муштарды, Дь. И. Гараб и А. Фалуды-Даниел

Изучали влияние ионов натрия на низкотемпературную флуоресценцию и ультраструктуру хлоропластов, изолированных гран и фрагментов ламеллы стромы.

Данные показывают сложную связь между индуцированным солью изменением интегральной флуоресценции и ламелярным слиянием, указывающую наличием — по крайней мере — двух конкурирующих процессов. Увеличение отношения Φ_{695}/Φ_{685} обнаруженного в хлоропластах и гранах возможно отражает изменения молекулярной структуры фотосистемы 2, в то время как увеличение отношения Φ_{715}/Φ_{735} можно связать с перестройкой фотосистемы 1 на молекулярном уровне.

THE
FEDERAL
BUREAU OF INVESTIGATION
UNITED STATES DEPARTMENT OF JUSTICE
WASHINGTON, D. C. 20535

TO : DIRECTOR, FBI (100-442100)

FROM : SAC, NEW YORK (100-100000)

SUBJECT: [REDACTED]

RE: [REDACTED]

1. [REDACTED]

2. [REDACTED]

3. [REDACTED]

4. [REDACTED]

5. [REDACTED]

6. [REDACTED]

7. [REDACTED]

8. [REDACTED]

9. [REDACTED]

10. [REDACTED]

11. [REDACTED]

12. [REDACTED]

13. [REDACTED]

14. [REDACTED]

15. [REDACTED]

16. [REDACTED]

17. [REDACTED]

18. [REDACTED]

19. [REDACTED]

20. [REDACTED]

21. [REDACTED]

22. [REDACTED]

23. [REDACTED]

24. [REDACTED]

25. [REDACTED]

26. [REDACTED]

27. [REDACTED]

28. [REDACTED]

29. [REDACTED]

30. [REDACTED]

31. [REDACTED]

32. [REDACTED]

33. [REDACTED]

34. [REDACTED]

35. [REDACTED]

36. [REDACTED]

37. [REDACTED]

38. [REDACTED]

39. [REDACTED]

40. [REDACTED]

41. [REDACTED]

42. [REDACTED]

43. [REDACTED]

44. [REDACTED]

45. [REDACTED]

46. [REDACTED]

47. [REDACTED]

48. [REDACTED]

49. [REDACTED]

50. [REDACTED]

51. [REDACTED]

52. [REDACTED]

53. [REDACTED]

54. [REDACTED]

55. [REDACTED]

56. [REDACTED]

57. [REDACTED]

58. [REDACTED]

59. [REDACTED]

60. [REDACTED]

61. [REDACTED]

62. [REDACTED]

63. [REDACTED]

64. [REDACTED]

65. [REDACTED]

66. [REDACTED]

67. [REDACTED]

68. [REDACTED]

69. [REDACTED]

70. [REDACTED]

71. [REDACTED]

72. [REDACTED]

73. [REDACTED]

74. [REDACTED]

75. [REDACTED]

76. [REDACTED]

77. [REDACTED]

78. [REDACTED]

79. [REDACTED]

80. [REDACTED]

81. [REDACTED]

82. [REDACTED]

83. [REDACTED]

84. [REDACTED]

85. [REDACTED]

86. [REDACTED]

87. [REDACTED]

88. [REDACTED]

89. [REDACTED]

90. [REDACTED]

91. [REDACTED]

92. [REDACTED]

93. [REDACTED]

94. [REDACTED]

95. [REDACTED]

96. [REDACTED]

97. [REDACTED]

98. [REDACTED]

99. [REDACTED]

100. [REDACTED]

LOW TEMPERATURE FLUORESCENCE POLARIZATION OF ORIENTED SPINACH CHLOROPLASTS

GY. I. GARAB* and J. BRETON

Service de Biophysique, Département de Biologie, Centre d'Études
Nucléaires de Saclay, BP 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

The polarization spectra of the fluorescence emission at -140°C was studied in the spectral range of 670—760 nm using spinach chloroplasts oriented by a magnetic field.

The fluorescence polarization (FP) spectra were determined in chloroplasts with their membrane planes oriented either parallel (edge viewing) or perpendicular (face viewing) to the direction of excitation and observation.

With edge viewing membranes the FP values indicated the existence of at least five different fluorescing species. The highest FP was found in the long wavelength band (F 735), the lowest at around 675 nm. A dip at 695 nm was observed.

With face viewing membranes the FP spectra reflected a high degree of local order of the chlorophyll molecules emitting between 730—760 nm.

Introduction

Confirming the experimental data, it has been theoretically shown by Seely [1], that an optimal utilization of light energy in a photosynthetic unit can be achieved only with a highly organized molecular array of photosynthetic pigments. This molecular architecture has to bring about an efficient pumping of absorbed light energy into the reaction center.

There are two major properties of chlorophyll *a in vivo*, which ensure efficient energy transfer: 1) It exists in different spectral forms. 2) There is mutual orientation of transition moment vectors.

The multiplicity of chlorophyll forms has been unambiguously shown (review paper 2), the number, the role, and nature of these forms, however, is not yet clear.

Recent linear dichroism (LD) measurements on oriented chloroplasts have shown that the red absorbing Q_y dipoles of chlorophyll *a* are not randomly oriented, but are lying almost parallel to the membrane plane [3—5]. Using magnetically oriented chloroplasts or algae the room temperature fluorescence polarization ratios (FP) — in accordance with the results obtained from LD measurements — have been reported to be higher in the longer, than in the shorter wavelength region of the emission spectrum.

Because of the large overlap of spectral bands the relative orientation of the chlorophyll forms, however, cannot be estimated on the basis of LD spectra. Inves-

* On leave from Institute of Plant Physiology, Biological Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Szeged, Hungary 6701.

tigations on the polarization of room temperature fluorescence provide information only about the relative orientations of the fluorescing species of photosystem 2, emitting between 670 and 700 nm.

Compared to the absorption and room temperature fluorescence the emission spectra of chloroplasts at low temperature exhibit a much more detailed structure. Consequently, measurement of the polarization of fluorescence emission at low temperature should offer a new approach to the study of the orientation *in vivo*. Although the information is limited to those chlorophyll forms which are fluorescing, such measurements could also give new insight into the origin of the emission bands and the composite character of the emission spectrum, which has been proposed by several authors [6–8].

Materials and Methods

Freshly harvested leaves of greenhouse spinach were blended at low speed for 5 s in a sucrose (0.4 M)-Tris (20 mM, pH7.8)-KCl (20 mM) buffer. The homogenate, after filtration through a nylon mesh (30 μ), was centrifuged at 1000 \times g for 1 minute. The pellet was resuspended in the isolation medium, and diluted with a glycerol-buffer (3–2, v/v) mixture.

Several drops of the diluted suspension were used to fill 1 mm deep slots located on each sides of a quadratic block of brass; microscope cover-slips were used to hold the samples.

The sample holder was then placed in a 12 kG electro-magnet, and the oriented chloroplasts were trapped with progressive cooling as described elsewhere [9]. The membranes being oriented perpendicularly to the magnetic field it was possible, using two adjacent slots of the sample holder, to trap the orientation of the membranes as depicted in Fig. 1a. By a 90° rotation of the sample holder it was then possible to study the fluorescence of two different types of oriented membranes: one with membrane facing the direction of observation of the fluorescence (referred as face viewing oriented) (Fig. 1b), the other with the edges of the membranes aligned along this direction (called edge viewing oriented) (Fig. 1c).

The sample holder was secured in a partially unsilvered dewar in which the temperature was adjusted to $-140^{\circ} \pm 2^{\circ}$ C with a temperature regulated nitrogen stream and controlled with a thermocouple located in the center of the block.

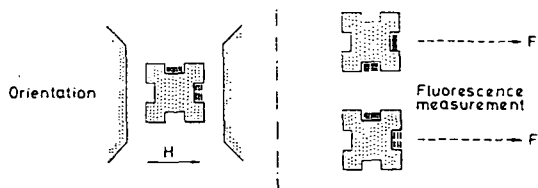


Fig. 1. Schematic top view of the sample holder during the trapping of the orientation (1a) and the measurement of the low temperature fluorescence emission for face viewing oriented (1b) or edge viewing oriented chloroplasts (1c). The small bars in the slots of the sample holder represent the oriented photosynthetic membranes

The polarization spectra of the fluorescence emission were performed in a laboratory built set-up (Fig. 2). The excitation light (441.6 nm) provided by a He-Cd laser (Spectra Physics 185) was transmitted through an interference filter and a plastic sheet giving nearly circularly polarized light. For some experiments a polaroid sheet (HN 32) was set in the light beam providing vertically or horizontally polarized excitation. The usual power of excitation falling on the illuminated area (4–6 mm²) of the sample was about 5 mW.

The fluorescence light was focused with a small angle on the analyser polaroid sheet (HN 32) secured in a hand rotating mount. A second polarizer accurately set at 45° and transmitting in equal amount F_V and F_H for an unpolarized light beam, provides a constant polarization of the light entering the monochromator (H–20 V-, Jobin Yvon — 4 nm HBW). The scattered excitation light was blocked by a cut-off filter (OG 530—Schott), F_V and F_H were detected in 2 nm steps by a cooled photomultiplier (R 712—Hamamatsu) and recorded.

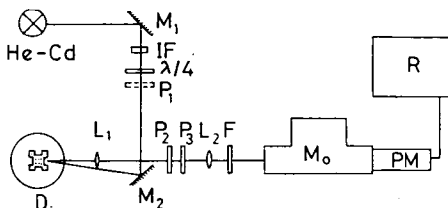


Fig. 2. Diagram of the set up for the determination of the fluorescence polarization ratio. He-Cd, laser for the excitation; M_1 – M_2 , mirrors; IF, interference filter; $\lambda/4$, quarterwave plate; P_1 – P_2 – P_3 , sheet polarizers; S, sample holder; D, dewar; L_1 – L_2 , lenses; F, cut-off filter; Mo, monochromator; PM, photomultiplier; R, chart recorder

Results and Discussion

Edge viewing oriented chloroplasts

The -140°C FP spectrum of edge viewing oriented chloroplasts excited with circularly polarized light is depicted in Fig. 3. The maximum values vary from 1.5 to 1.7 from samples to samples, but all the curves were similar.

The wavelength dependence of the FP ratio indicates a rather low polarization at 670 nm. An increase in FP is observed from 670 up to 680 nm where FP stays constant up to 690 nm. From this observation we conclude that F 675 and F 685 originate from differently oriented species, with the shorter wavelength species being the less oriented one.

The dip observed at 695 nm is attributed to F 695 showing a low orientation. At 695 nm we measure a FP value of 1.3. However owing to the relatively small size of F 695 band and to the overlapping of this emission with fluorescence bands at higher and lower wavelengths which both show higher FP values it is probable that the true value for F 695 is small-

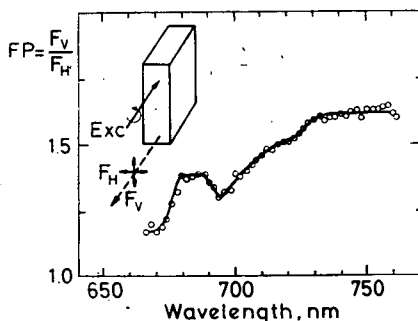


Fig. 3. Low temperature (-140°C) fluorescence polarization ratio spectrum of edge viewing oriented spinach-chloroplasts excited with circularly polarized light

er than 1.3. A value even smaller than 1 for FP at 695 nm cannot be excluded. Such a low value of FP at 695 nm seems to indicate that F 695 does not originate from the PS II trap [10] whose red transition moment has been recently shown to be oriented in a planar configuration with respect to the photosynthetic membranes [11]. Similar conclusions have been reached from the enhancement of F 695 upon treatment of PS I particles with (DCMU 3/3,4-dichlorophenyl 1/-1,1-dimethylurea) [12].

The maximum FP is obtained in the 735–760 nm region where a plateau is observed. In this emission band the maximum value of FP that we have reproducibly

obtained was 1.7, a value close to the dichroic ratio of P-700 measured at 703 nm under similar conditions (1.6) [9]. This high value indicates an orientation almost parallel to the membrane plane of the oscillators responsible for the longest wavelength emission band.

The increase in the FP ratio in the region 700–735 nm cannot be interpreted simply in terms of the overlapping of F 695 (small and narrow band) and F 735 (large band). It is necessary to introduce at least another band to account for the FP increase in this region. A small shoulder around 720 nm is indicative of such a band.

With the exception of F 695, there is good overall correlation between the FP values reported here and the linear dichroism data of oriented chloroplasts indicating that the degree of orientation relative to the membrane plane of the Q_y transition

dipoles of chlorophyll *a* increases from the shorter towards the longer wavelength. This similar behaviour observed both for the absorbing forms and the fluorescing forms strengthen models in which the various absorption and fluorescence bands can be correlated [6–8].

Face viewing oriented chloroplasts

Fig. 4 illustrates the F_V/F_H polarization ratio of face viewing oriented chloroplasts for three different polarizations of the excitation beam.

In order to obtain valuable information on the extent of the depolarization of the fluorescence by energy transfer it has been demonstrated [13] that it is necessary to eliminate the effect of the orientational anisotropy described in the first section of this paper. This is possible by viewing the fluorescence along the normal to the plane of the photosynthetic membrane, which is a symmetry axis of the system.

Under these conditions and using vertically polarized exciting light we found a ratio F_V/F_H increasing from 1.02 up to 1.1 when scanning the emission wavelength from 670 up to 760 nm. This experiment deals with energy transfer depolarization and not with the orientational anisotropy of the chlorophyll within the membranes;

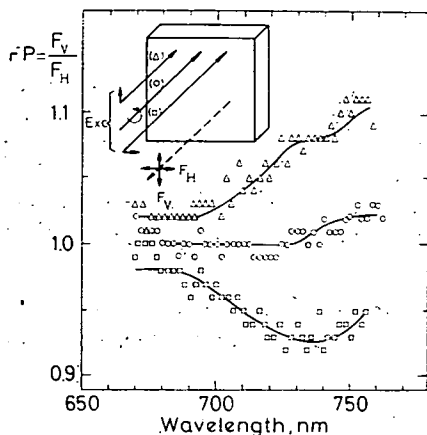


Fig. 4. Low temperature (-140°C) fluorescence polarization ratio spectra of face viewing oriented spinach chloroplasts excited with circularly (\circ), vertically (Δ) or horizontally (\square) polarized light

this is clear from the inversion of the F_V/F_H ratio when exciting with horizontally polarized light. The non symmetry of the two curves with respect to the $FP=1$ baseline, as well as the slight increase observed at the longest wavelengths with circularly polarized excitation, are to be attributed to (i) non perfect quarterwave characteristics of the plate we used for excitation and (ii) some incomplete orientation of the sample.

Using the more classical expression of the degree of fluorescence polarization defined for vertically polarized excitation as $p = (F_V - F_H) / (F_V + F_H)$ we obtain a variation of p from 1 up to 5% when the wavelength of the emission increases from 670 up to 760 nm. The degree of polarization of the fluorescence of chlorophyll *a* in viscous solutions at room temperature is 6–7% when excited around 442 nm [14]. The p value of 5% measured at 730–760 nm with face viewing oriented chloroplasts is very close to the value obtained with isolated, non transferring, non rotating chlorophyll *a* molecules. This can be explained assuming the *in vivo* existence of a long-wavelength fluorescing chlorophyll *a* species that could not transfer its energy and which keeps the memory of the polarization of the 442 nm excitation; this species might be the chlorophyll *a* form absorbing in the longest wavelength part of the spectrum. Another non conflicting hypothesis would be to consider a very high degree of local order (transition moments parallel to each others) in the long wavelength forms of chlorophyll. In both cases this high polarization strengthens the attribution of the fluorescence observed between 730 and 760 nm to some defined, long wavelength form of chlorophyll *a*.

* * *

We wish to express our thanks to Dr. N. E. GEACINTOV for his interest in this work.

References

- [1] Seely, G. R.: *J. Theor. Biol.* **40**, 189 (1973).
- [2] Brown, J. S.: *Ann. Rev. Plant Physiol.* **23**, 73 (1972).
- [3] Breton, J. and E. Roux: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **45**, 557 (1971).
- [4] Geacintov, N. E., F. Van Nostrand, and J. F. Becker: *Proc. II Int. Congr. Photosynthesis Res.*, Stresa (Forti, G., Avron, M. and Melandri, A., eds) Vol. 1, pp. 283–290, Dr. W. Jung N. V. Publishers, The Hague, (1972).
- [5] Breton, J., M. Michel-Villaz and G. Paillotin: *Biochim. Biophys. Acta* **314**, 42. (1973).
- [6] Litvin, F. F. and V. A. Sineshchekov: in *Bioenergetics of Photosynthesis* (Govindjee, ed.) pp. 620–661. Academic. Press, New York, (1975).
- [7] Mohanty, P., B. Z. Braun, Govindjee and J. P. Thornber: *Plant and Cell Physiol.* **13**, 81 (1972).
- [8] Garab, Gy. I., G. Horváth, and Á. Faludi-Dániel: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **56**, 1004 (1974).
- [9] Vermeglio, A., J. Breton, and P. Mathis: *J. Supramol. Struct.* **5**, 109 (1976).
- [10] Kok, B.: in *Photosynthetic Mechanisms of Green Plants*, 45–55. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council. Publ. 1145 Washington, DC (1963).
- [11] Mathis, P., J. Breton, A. Vermeglio, and M. Yates: *FEBS Letters* **63**, 171 (1976).
- [12] Garab, Gy. I., S. Chernisheva, J. G. Kiss, and Á. Faludi-Dániel: *FEBS Letters* **61**, 140. (1976).
- [13] Breton, J., J. F. Becker, and N. E. Geacintov: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **53**, 1403 (1973).
- [14] Goedheer, J. C.: in the *Chlorophylls* (Vernon, L. P. and Seely, G. R. eds. (pp. 147–184. Academic Press, New York. (1966).

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ХЛОРОПЛАСТОВ ШПИНАТА ПРИ
НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Д-р. И. Гараб и Ж. Бретон

Спектры поляризации флуоресценции испускаемой при -140°C изучались в спектральном диапазоне 670—760 нм, используя хлоропласты шпината ориентированные в магнитном поле.

Спектры поляризации определялись в хлоропластах в которых плоскости мембран ориентировались либо параллельно либо перпендикулярно к направлению возбуждения и наблюдения.

При параллельном наблюдении мембран обнаружили по крайней мере пять флуоресцирующих форм хлорофилла. Наивысшая поляризация обнаружилась в длинноволновой полосе (Ф735), а самая низкая при 675 нм. При 695 нм существует перегиб.

При перпендикулярном наблюдении мембран спектры поляризации указывают на высокий уровень упорядоченности хлорофилла флуоресцирующего в области 730—670 нм.

SPECTRAL PROPERTIES OF PROTOCHLOROPHYLL IN MODEL SYSTEM

By

B. BÖDDI, J. SOÓS*, and F. LÁNG

Department of Plant Physiology, Eötvös Lóránd University, Budapest

Spectral properties of protochlorophyll were investigated in solid films by different spectroscopic methods. Solid films were prepared from diethylether solution of protochlorophyll on cover glass by evaporation of the solvent. The films showed absorption maximum at 635 or 640 nm after preparation. The 635 nm form had no CD signal but the form of protochlorophyll with 640 nm absorption maximum gives intensive negative band at 640 nm and a small positive one at 668 nm. The 635 and 640 nm forms could be transformed into 650 nm form if the samples were treated with vapour of acetone. In this case the main absorption band appeared at 650–654 nm and there was a shoulder at 635 nm. These films had an absorption spectrum similar to the spectrum of etiolated leaves in the red region of the spectrum. In the CD spectrum the 650 nm form showed an intensive positive band at 654 nm and two small negative ones at 632 and 644 nm.

Introduction

The chloroplasts of green plants contain several forms of chlorophyll [1–3] which build up the two photochemical systems [4, 5]. In the etioplasts the precursors of chlorophyll — protochlorophyllide and protochlorophyll — are accumulated. The protochlorophyllide also exists in three different forms *in vivo* which show absorption maxima at 650, 635 and 628 nm, respectively [6].

It has been suggested that the spectral differences between the different forms of pigments are due to pigment-pigment and/or pigment-protein interactions [7, 8]. For investigation of pigment-pigment interactions different model systems have been used. In our earlier work the spectral effects of aggregation of protochlorophyll were studied in solid films by the method of absorption spectroscopy [9].

In this paper the spectral properties of protochlorophyll solid films were studied by different spectroscopical methods as absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and CD spectroscopy.

Material and methods

For preparation of solid films the protochlorophyll was isolated from pumpkin seed coats and was purified by column chromatography [10]. Solid films were prepared on cover glass by evaporation of some drops of diethylether solution of protochlorophyll. The traces of solvent were removed in vacuum and the films produced this

* Institute of Biophysics, Biological Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Szeged.

way were used for the spectroscopic measurements. In several cases the solid films after preparation were treated with vapour of acetone.

Absorption spectra were recorded using a Unicam SP 1800 and an SF 18 spectrophotometers. Fluorescence spectra were measured with a spectrofluorometer consisting of a Hilger and Watts grating monochromator with motor drive, a FEU 38 photomultiplier with power supply and a Kipp and Zonen BD 5 recorder. Excitation was carried out with a high pressure mercury lamp with cut off filters.

The circular dichroism spectra were recorded with a Jasco J 40 spectropolarimeter. Circular dichroism is measured in terms of ellipticity (θ) in units of millidegrees (m°). The anisotropic properties of the samples were measured with a Jasco 5 spectropolarimeter. The samples were fixed on a rotatable cell and the ORD spectra were recorded at three different angles. The results of the ORD measurements showed that the samples were invariant at rotation.

Results

In the absorption spectrum of solid films of protochlorophyll the red maximum can usually be observed at 635 nm immediately after preparation of the sample. The half-band width is about 35 nm indicating the complexity of the band. The solid films which showed the red maximum at 635 nm had no CD signal (Fig. 1).

In some cases the prepared samples showed the red maximum at 640 nm instead of 635 nm (Fig. 2). The form of protochlorophyll with 640 nm maximum gives intensive CD signal. There is a negative band at 640 nm and a small positive one at 668 nm.

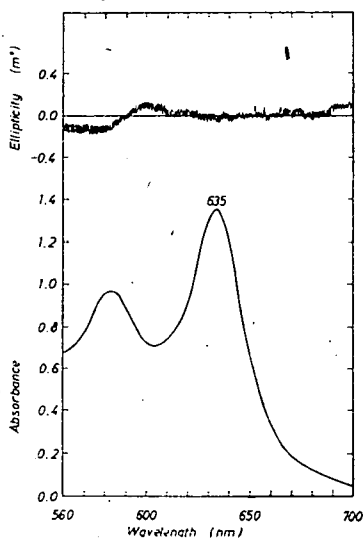


Fig. 1. Absorption and CD spectra of protochlorophyll solid film with absorption maximum at 635 nm

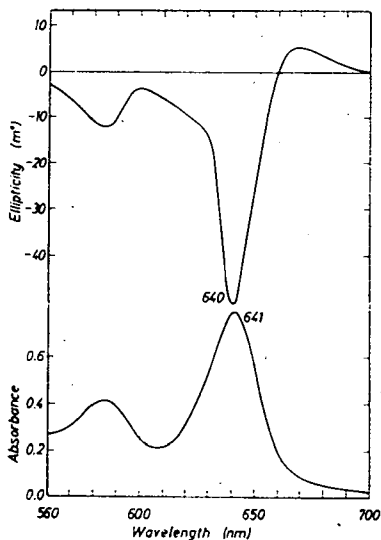


Fig. 2. Absorption and CD spectra of protochlorophyll solid film with absorption maximum at 640 nm

The 635 nm and 640 nm forms could be transformed into 650 nm form in solid films if the samples were treated with vapour of acetone for one hour at room temperature (Fig. 3). After the acetone treatment the main absorption band is found at 650–654 nm and it has a shoulder at about 635 nm. In the CD spectrum an intensive positive signal appeared at 654 nm and two small negative bands at 632 nm and 644 nm.

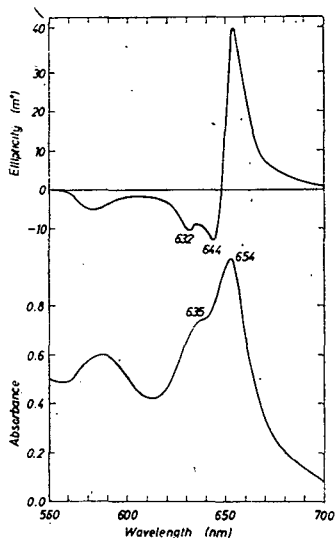


Fig. 3. Absorption and CD spectra of solid film of protochlorophyll treated with vapour of acetone for 1 hour

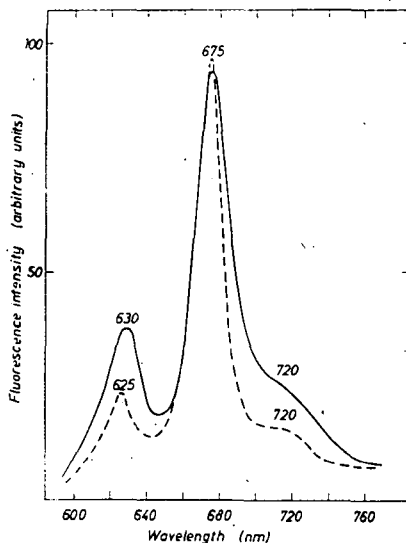


Fig. 4. Fluorescence emission spectra of protochlorophyll solid film with absorption maximum at 635 nm measured in liquid nitrogen (-----) and at room temperature (—)

In solid films with 635 nm maximum kept at room temperature for several days a red shift can be observed from 635 nm toward 640 nm. In these samples a CD signal was found similar to the signal of the sample with absorption maximum at 640 nm. This CD signal appeared only after the beginning of the red shift.

Fluorescence spectra of the sample with 635 nm absorption maximum showed several fluorescence bands. The main maximum appeared at 675 nm but there are bands of low intensity at 625 nm and 720 nm (Fig. 4).

In the fluorescence spectrum of the sample with 640 nm absorption maximum the 625 nm and 675 nm fluorescence bands also are present but the main maximum appeared at 705 nm (Fig. 5).

In the case of 650 nm samples the main fluorescence maximum can be observed at 705 nm but there are small maxima also at 625, 655 and 680 nm (Fig. 6).

On the basis of fluorescence spectra it may be supposed that the samples with different absorption maxima contain similar forms of protochlorophyll but their

ratio is different. In the 635 nm samples the short wavelength forms are dominating while the 650 nm samples are rich in long wavelength forms. All the samples contain probably a small amount of protochlorophyll with high aggregation degree and as can be judged from the spectra there is an effective energy migration from the short wavelength forms to them.

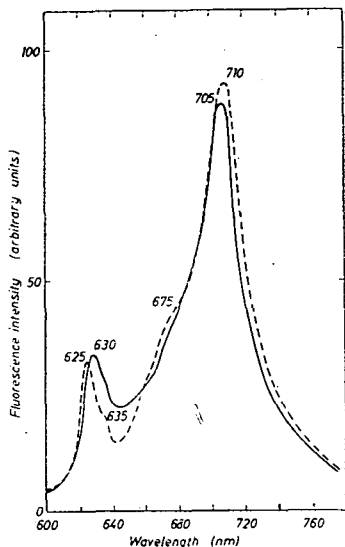


Fig. 5. Fluorescence emission spectra of protochlorophyll solid film with absorption maximum at 640 nm measured in liquid nitrogen (-----) and at room temperature (—)

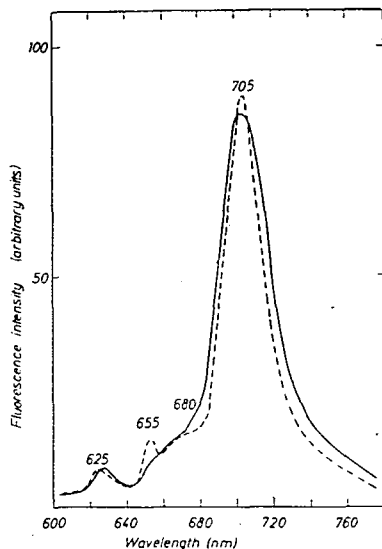


Fig. 6. Fluorescence emission spectra of protochlorophyll solid film treated with vapour of acetone for 1 hour measured in liquid nitrogen (-----) and at room temperature (—)

Discussion

As it could be seen from the absorption spectra of solid films of protochlorophyll in this system several forms of protochlorophyll can be found. Some of them have the absorption maximum at 635 and 650 nm that is at the position as can be observed *in vivo*.

The protochlorophyll in diethylether solution in the red region of the spectrum shows two distinct absorption bands at 622 and 602 nm respectively [11, 12]. In the CD spectra of the diethylether solution of protochlorophyll the two electronic transitions give signs of opposite character [11, 12].

In the solid films characterised with maximum at 635 nm the bands corresponding to the two electronic transitions strongly overlap, therefore the absorption band becomes much wider. This may be caused by the interaction of the protochlorophyll molecules [9]. However, when preparing the solid films, due to rapid evaporation of the diethylether, nonspecific interactions can probably take place between the protochlorophyll molecules, sufficient to shift the absorption maximum to 635 nm.

As a result of the acetone treatment this system "slackens" thus making possible the formation of more specific interactions between the molecules.

In CD spectra of solid films no Cotton effect could be detected. This might have the reason that is a relatively narrow wavelength range several exciton interactions overlap. Apart from this the presence of protochlorophyll forms of different aggregation state with overlapping CD spectra may influence the appearance of the CD signals of the solid films.

The difference between the CD spectra of the different forms is due to the common effect of several factors. The position of the maximum and the shape of the CD signal depend on the number of the molecules involved in the interaction, that is on the degree of the aggregation. The arrangement of protochlorophyll molecules in the aggregates has also an important role in the formation of the CD signals. The water and solvent molecules may also have a role in the arrangement of the molecules of protochlorophyll in the aggregates [13, 14].

It can be suggested that the different forms of protochlorophyll found in our system, have different degree of aggregation and the arrangement of the pigment molecules in the aggregates may also be different.

References

- [1] Krasnovsky, A. A., L. M. Kosobutskaya: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **85**, 177 (1952).
- [2] Katz, J. J.: Naturwissenschaften **60**, 32 (1973).
- [3] Brown, J. S.: Ann. Rev. Plant Physiol. **23**, 73 (1972).
- [4] Govindjee, G. Papageorgiou and E. Rabinovitch: In: Fluorescence, theory instrumentation and practice Marcel Dekker, Inc. New York (1967) p. 511—564.
- [5] Govindjee and R. Govindjee: Scientific American **231**, 68 (1974).
- [6] Schneider, H. A. W.: Ber. Deutsch. Bot. Ges. **88**, 83. (1975).
- [7] Katz, J. J.: In: The chemistry of plant pigments Ed: C. O. Chichester Academic Press New York and London (1972) p. 103—122.
- [8] Gassman, M., S. Granick, and D. A. Mauzerall: Biochem. Biophys. Res. Comm. **32**, 295. (1968).
- [9] Bystrova, M. I., F. Láng and A. A. Krasnovsky: Mol. Biol. **6**, 779 (1972).
- [10] Houssier, C. and K. Sauer: Biochim. Biophys. Acta **172**, 476 (1969).
- [11] Houssier, C. and K. Sauer: Biochim. Biophys. Acta **172**, 492 (1969).
- [12] Houssier, C. and K. Sauer: J. Am. Chem. Soc. **91**, (1970).
- [13] Ballschmiter, K. and J. J. Katz: Am. Chem. Soc. **91**, 2661 (1969).
- [14] Ballschmiter, K. and J. J. Katz: Biochim. Biophys. Acta **256**, 307 (1972).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОХЛОРОФИЛЛА В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Б. Бёдди, Й. Шоош и Ф. Ланг

Исследовались спектроскопические свойства протохлорофилла в твёрдых плёнках различными спектроскопическими методами. Твёрдые плёнки были получены на поверхности стекла испарением эфирного раствора протохлорофилла. При получении твёрдых плёнок максимум поглощения был расположен при 635 или 640 нм. Форма «635» не имел сигнал кругового дихроизма, однако, форма «640» показала интенсивную отрицательную полосу КД при 640 нм а также одну маленькую положительную полосу при 668 нм. Формы «635» и «640» можно превратить в форму «650» если обрабатываем пробы парами ацетона. В этом случае главный максимум поглощения расположен при 650—654 нм и всегда появилось плечо при 635 нм. Спектр поглощения этих плёнок не отличается от спектра этиолированных листьев в красной области. В спектре кругового дихроизма форма «650» даёт интенсивную положительную полосу при 654 нм и две отрицательных полосы низкой интенсивности при 632 и 644 нм.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ХЛОРОФИЛЛОВ

А. А. КРАСНОВСКИЙ мл.

Биологический факультет Московского Государственного Университета им.
М. В. Ломоносова. СССР

Кратко суммированы данные о триплетных состояниях хлорофилла и его аналогов, полученные путем анализа длительных послесвечений различных типов: фосфоресценции, замедленной флуоресценции Е и Р-типов, фотосенсибилизированной люминесценции кислорода, фотохемилюминесценции. Измерены энергия и время жизни триплетных состояний хлорофилла *a*, *b*, хлоробииум-хлорофиллов, протохлорофилла и их феофитинов в замороженных растворах (-196°C). Изучено влияние сольватации и агрегации на параметры триплетов. С помощью фосфоресценции зарегистрированы триплетные состояния прохлорофилла (ида), хлорофиллида и хлорофилла *a* в этилированных и зеленеющих листьях, хлоропластах и их фрагментах, обогащенных фотосистемой 1 или 2. Продемонстрирована способность триплетов указанных пигментов, а также бактериохлорофилла и бактериофеофитина передавать энергию кислороду в растворе. Зарегистрирована люминесценция синглетного кислорода (1270 нм), возникающего в этом процессе. Анализ фотохемилюминесценции показал, что синглетный кислород, триплетные состояния и лабильные перекиси пигментов являются интермедиатами в процессе необратимого фотоокисления пигментов кислородом.

Триплетные состояния хлорофиллов исследовались в течение многих лет с использованием различных методов анализа — импульсного фотолиза, ЭПР, длительных послесвечений и др. В ходе этих исследований накоплена большая информация о свойствах триплетов в растворах; в последнее время образование триплетных состояний обнаружено в агрегатах пигментов [1, 2] и фотосинтетических мембранах [2—6]. В настоящей статье кратко суммированы результаты нашего исследования триплетных состояний хлорофиллов, выполненного с использованием длительных послесвечений различных типов.

Методы исследования

Для измерения длительного послесвечения с временем затухания (τ) более 10^{-1} сек применялись установки с механическими фосфороскопами, медленно затухающие свечения ($\tau > 10^{-1}$ сек) регистрировали с помощью простых механических затворов однократного действия. Приемниками света служили охлаждаемые фотоумножители с характеристиками типа С—1 или С—5. Для регистрации спектральных параметров использованы светосильные дифракционные монохроматоры. Возбуждение люминесценции производилось светом мощных ламп накаливания или ксеноновых ламп (500—1000 вт). Установки поз-

воляли изучать кинетику, спектры возбуждения и излучения и квантовые выходы (ϕ) послесвечений с $\tau \cong 10^{-4}$ сек и $\phi \cong 10^{-8}$ [1, 5]. Пигменты получали по обычным методикам колонной хроматографией на сахарозе, бумаге или целлюлозе [7].

Результаты исследования

Механизмы изученных нами свечений иллюстрируются рис. 1. Из рисунка видно, что они различаются по сложности и природе промежуточных стадий. Характеристика каждого из них приводится ниже.

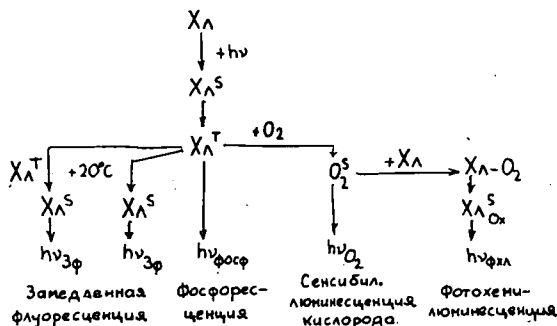


Рис. 1. Механизмы длительных послесвечений растворов хлорофиллов

Фосфоресценция сопровождается прямым излучательным переходом молекул из триплетного в основное состояние. Впервые о фосфоресценции хлорофиллов *a* и *b* сообщалось в [8—11]. Однако из-за использования сравнительно мало чувствительных фотографических методов надежных данных получено не было. Авторы предположили, что существуют два типа фосфоресценции замороженных растворов пигментов ($-196^\circ C$): Один, коротковолновый, — при 730—760 нм [10], другой, длинноволновый, — при 840—890 нм [8, 9, 11, 12]. Поскольку первый наблюдался в неполярном растворителе — пентане, а второй — в смеси полярных растворителей, их связали соответственно с $\pi^*-\pi$ и $\pi^*-\pi^*$ переходами в молекулах.

Мы повторили эти измерения с использованием современной спектральной и фотометрической техники (см. «Методы исследования»). В результате удалось обнаружить и изучить фосфоресценцию нескольких хлорофиллов и феофитинов в различных растворителях [1, 5, 6, 13, 14]. Параметры свечения сведены в Табл. I. В полярных растворителях при -196° зарегистрирована фосфоресценция двух сольватов хлорофиллов — моно- и дисольватов по магнию. Люминесценция моносольватов преобладала в диэтиловом эфире, дисольватов — в пиридине. У феофитинов в тех же условиях наблюдалась только одна фосфоресцирующая форма, близкая по свойствам к моносольватам хлорофиллов (Табл. I). В неполярных растворителях удалось наблюдать фосфоресценцию мономерных и агрегированных форм (Табл. I). Агрегация приводит к смещению максимумов излучения в длинноволновую сторону и сокращению времени жизни [1, 5, 6].

Таблица 1.
Параметры флуоресценции растворов хлорофилла и других пигментов при -196°C

Пигмент	Диетиловый эфир (магные моносолеваты)			Пиридин (магные дисолеваты)			Петролейный эфир (агрегаты)		
	максимум спектров возбуж- дения (нм)	максимум спектров эмиссии (нм)	время жизни (мсек)	максимум спектров возбуж- дения (нм)	максимум спектров эмиссии (нм)	время жизни (мсек)	максимум спектров возбуж- дения (нм)	максимум спектров эмиссии (нм)	время жизни (мсек)
Хлорофилл <i>a</i>	658	930	2,4	672	985	1,8	690—720	970—1000	1—1,2
Феофитин <i>a</i>	664	930	1,2	665	940	1,8	—	—	—
Хлорофилл <i>b</i>	644	890	4,3	657	930	3,1	—	940—1000	—
Протохлорофилл	622	845	11,5	636	920	4,5	630—635	890—930	4,5
Протофеофитин	564, 587	796, 897	9,1	569, 592	798, 905	10	—	—	—
Хлоробнум-хлорофилл «660»	658	960	1,5	—	—	—	700—745	1050	0,7—0,9
Хлоробнум-хлорофилл «650»	649	920	2,3	—	—	—	—	—	—

Ошибки измерений максимумов эмиссии и возбуждений были ± 5 и ± 2 соответственно. Точность измерений времени жизни и квантового выхода флуоресценции составляли приблизительно $\pm 10\%$ и 10^{-5} .

Коротковолновую фосфоресценцию в области 730—760 нм нам наблюдать не удавалось. (Такой же отрицательный результат был описан Амстером [12.]). С целью регистрации этой люминесценции мы попытались воспроизвести условия работы [10], в которой она была описана. Раствор хлорофилла *a* в пентане очищали от следов воды до тех пор, пока в спектре люминесценции, измеряемой без фосфороскопа при -196° , не возникал единственный максимум при 755 ± 5 нм (рис. 2). При измерениях через фосфороскоп указанная люминес-

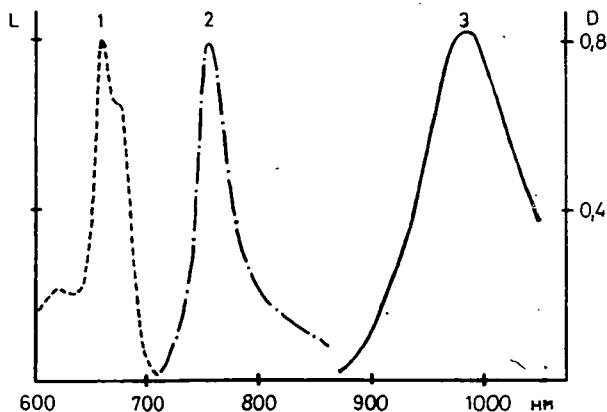


Рис. 2. Спектральные характеристики раствора хлорофилла *a* в «сухом» пентане. (Повторение эксперимента Фернандеза и Бекера [10]. 1 — спектр поглощения при $+20^\circ\text{C}$; 2, 3 — спектры эмиссии при -196°C ; 2 — измерение без фосфороскопа, 3 — измерение через фосфороскоп. — *L* — интенсивность люминесценции, *D* — оптическая плотность

ценция не обнаруживалась. Вместо нее наблюдалось на 5 порядков более слабое свечение при 950—1000 нм (рис. 2), т. е. в том же спектральном интервале, что и фосфоресценция сольватов. Оценка времени жизни люминесценции при 755 нм, выполненная с помощью фазового флуорометра дала величину 4 нсек [1]. Отсюда наиболее вероятно, что указанное свечение является флуоресценцией хлорофилла. Следовательно можно заключить, что существует только один тип фосфоресценции пигментов в области более длинноволновой, чем предполагалось ранее.

Фосфоресценцию удавалось наблюдать не только в растворах, но и после включения пигментов в твердые пленки полимеров [6, 15]. В этом случае она возникала уже при комнатной температуре.

Полученные в модельных системах результаты послужили основанием для поиска фосфоресценции пигментов *in vivo*. Фосфоресценция различных форм протехлорофилла (ида,) хлорофиллида и хлорофилла *a* была найдена при -196° в этиолированных и зеленеющих листьях фасоли, изолированных хлоропластах и их фрагментах, обогащенных фотосистемой 1 или 2 [5, 6]. Спектральные характеристики фосфоресценции этиолированных и зеленеющих листьев пред-

ставлены на рис. 3. Из рисунка видно, что одновременно с фосфоресценцией наблюдалась низкотемпературная замедленная флуоресценция (-196°), совпадающая по положению максимума излучения с флуоресценцией формы протохлорофиллида «650» и хлорофилла *a* «670». На изолированных хлоропластах и фрагментах обнаружена фосфоресценция, близкая по спектру к фосфоресценции хлорофилла *a* в зеленеющих листьях (максимум 960—980 нм). Интенсивность этой фосфоресценции возрастала после тепловой денатурации, в присутствии детергентов или органических растворителей, мочевины, а также после добавления восстановителя — дитионита. Таким образом, можно предположить, что интенсивность фосфоресценции хлоропластов зависит от степени повреждения нативных мембран и, возможно, окислительно-восстановительного состояния реакционных центров.

Замедленная флуоресценция наблюдалась в растворах и пленках пигментов в отсутствие кислорода. Замедленная флуоресценция хлорофиллов *a* и *b* была впервые описана в [16, 17]. Мы обнаружили ее также у протохлорофилла, хлоробииумхлорофилла, феофитинов [6, 14, 13]. Квантовый выход свечения при $+20^\circ$ составлял 10^{-4} — 10^{-6} . Для всех пигментов удалось наблюдать два типа люминесценции: один, сопровождающий аннигиляцию триплетных молекул при соударениях (Р-тип), другой (Е-тип) — внутримолекулярный термоиндуцированный триплет-синглетный переход (рис. 1). Р-тип замедленной флуоресценции преобладал при высоких интенсивностях света ($\cong 10^5$ эрг/см² сек) в невязких растворах при относительно низких температурах (-70 — 0°C). Интенсивность свечения пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света (I), энергия активации (ΔE) близка к энергии активации вязкости растворителя (3—4 ккал/моль), время затухания вдвое меньше τ триплетных состояний. Е-тип замедленной флуоресценции доминировал в вязких растворителях, полимерных пленках или в невязких средах, но при $I \leq 10^4$ эрг/см² сек. Интенсивность этого свечения пропорциональна I , ΔE обычно около 10 ккал/моль, τ вдвое больше τ люминесценции Р-типа. В случае хлорофиллов *a*, *b*, протохлорофилла, хлоробииум-хлорофилла энергия активации люминесценции Е-типа близка к энергии синглет-триплетного расщепления (E_{ST}), рассчитанной по нашим спектральным данным. Однако для феофитинов ΔE несколько меньше E_T . Особенно существенная разница была найдена у протофеофитина $\Delta E \approx 1$ ккал/моль, $E_{ST} = 12,5$ [14].

В этиолированных листьях, как указывалось, обнаружен еще один тип замедленной флуоресценции, возникающей при -196°C . Интенсивность свечения пропорциональна I^2 , поэтому наиболее вероятно, что она сопровождается ре-

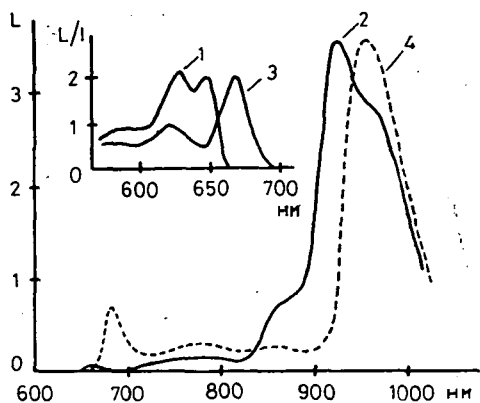


Рис. 3. Спектральные параметры длительных послесвечений протохлорофилла (ида) в этиолированных листьях фасоли (1, 2) и хлорофилла *a* в зеленеющих листьях через час после освещения (3, 4) при -196°C ; 1, 3 — спектры возбуждения; 2, 4 — спектры эмиссии

комбинационный процесс, например, слияние триплетных экситонов или рекомбинацию радикалов [5].

Сенсибилизированная люминесценция кислорода. Описанная выше люминесценция наблюдалась либо в системах, лишенных кислорода, либо в замороженных образцах или твердых пленках. В присутствии O_2 в жидких растворах фосфоресценция и замедленная флуоресценция не возникали. Известно, что тушение люминесценции является следствием эффективного переноса энергии от триплетных молекул на кислород, приводящего к образованию возбужденного, синглетного кислорода (1O_2). Недавно нам удалось зарегистрировать свечение 1O_2 в этом процессе [18]. Свечение наблюдалось на установках с фосфороскопом при использовании в качестве растворителя четыреххлористого углерода, в котором τ 1O_2 имеет аномально высокое значение [19]. В качестве фотосенсибилизаторов были использованы хлорофилл *a*, *b*, протохлорофилл, бактериохлорофилл, феофитины, порфирины, антрацен и нафтацен. Во всех случаях спектры возбуждения свечения совпадали со спектрами поглощения пигментов, а спектры излучения имели один максимум при 1270 нм (рис. 4). При использовании в качестве фотосенсибилизатора протопорфирина было установлено, что τ свечения около 10^{-2} сек, квантовый выход примерно $3 \cdot 10^{-5}$.

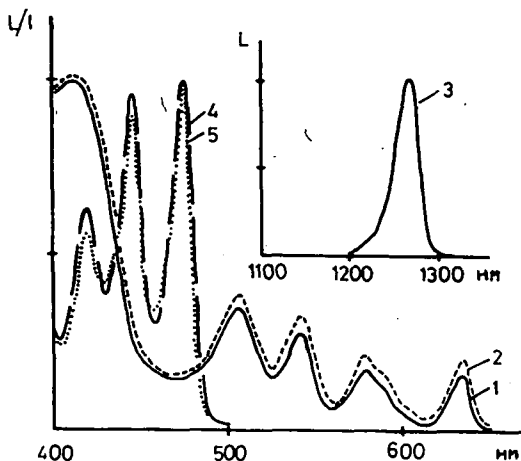


Рис. 4. Послесвечение синглетного кислорода в растворе протопорфирина (1—3) и нафтацена (4,5) в четыреххлористом углероде при $+20^\circ C$; 1, 4 — спектры поглощения; 2, 5 — спектры возбуждения; 3 — спектр эмиссии.

Фотохемиллюминесценция возникала после освещения насыщенных водухом растворов пигментов в различных растворителях. Длительность свечения несколько десятков минут, квантовый выход варьировал от 10^{-5} до 10^{-8} [20—22]. В серии предшествующих работ было показано, что фотохемиллюминесценция наблюдается в растворах всех фотосинтетических пигментов, порфиринов, синтетических красителей и ароматических углеводородов. Во всех случаях она сопровождает процесс деструктивного фотоокисления пигментов

кислородом. Интермедиатами этого окисления, как было установлено, являются синглетный кислород и лабильные перекиси пигментов. Термоиндуцированный распад перекисей приводит к накоплению конечных продуктов фотоокисления пигментов. Часть молекул конечных продуктов образуется не в основном, а в возбужденном состоянии. Дезактивация возбуждения приводит к излучению фотохемилюминесценции. Таким образом, спектр излучения совпадает со спектром флуоресценции конечных продуктов фотоокисления, а не с флуоресценцией исходного пигмента (рис. 5).

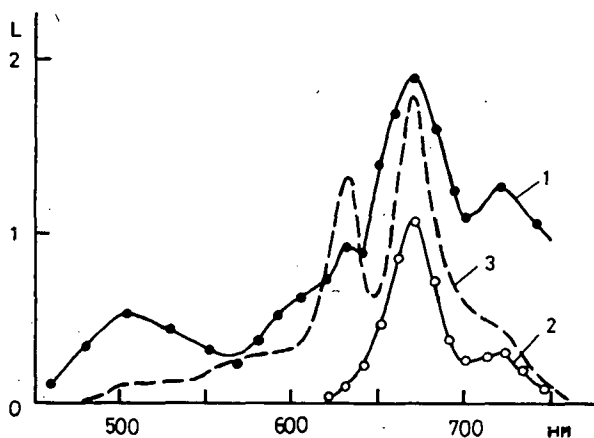


Рис. 5. Спектры фотохемилюминесценции (1) и спектр флуоресценции (2) хлорофилла *a* в ацетоне; 3 — спектр флуоресценции в результате интенсивного фотоокисления через 30 минут кислородом

В итоге, с помощью длительных послесвечений удалось описать свойства триплетных состояний разных пигментов, наблюдать генерацию триплетов в агрегатах пигментов и фотосинтетических мембранах, доказать способность пигментов передавать энергию кислороду. С помощью фотохемилюминесценции было установлено, что синглетный кислород и лабильные перекиси пигментов являются интермедиатами процесса деструктивного фотоокисления хлорофиллов. Все это демонстрирует широкие возможности использования длительных послесвечений в качестве метода анализа триплетных состояний и первичных фотореакций пигментов *in vivo* и *in vitro*.

Литература

- [1] Krasnovsky Jr., A. A., N. N. Lebedev, F. F. Litvin: Dokl. Akad. Nauk USSR **216**, 1406 (1974).
- [2] Uphaus, K. A., J. R. Norris, J. J. Katz: Biochem. Biophys. Res. Com. **61**, 1057 (1974).
- [3] Leigh, Jr., J. S., R. L. Dutton: Biochem. et Biophys. Acta. **357**, 67 (1974).
- [4] Parson, W. W., R. L. Cogdell: Biochem. et Biophys. Acta **416**, 105 (1975).
- [5] Krasnovsky Jr., A. A., N. N. Lebedev, F. F. Litvin: Dokl. Akad. Nauk USSR **225**, 207 (1975).
- [6] Krasnovsky Jr., A. A., F. F. Litvin: Isv. Akad. Nauk. USSR, ser. fiz. **39**, 1948 (1975).
- [7] Shaposhnikova, M. G. A. A. Krasnovsky: Biokhimiya USSR **38**, 193 (1973).

- [8] Calvin, M., G. D. Dorough: J. Am. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).
- [9] Becker, R. S., M. Kasha: J. Am. Chem. Soc. **77**, 3669 (1955).
- [10] Fernandez, J., R. S. Becker: J. Chem. Phys. **31**, 467 (1959).
- [11] Singh, J. S., R. S. Becker: J. Am. Chem. Soc. **82** 2083 (1960).
- [12] Amster, R. L.: Photochem. Photobiol. **9**, 31 (1969).
- [13] Krasnovky Jr., A. A., V. A. Shvalov, F. F. Litvin. A. A. Krasnovsky: Dokl. Akad. Nauk USSR **199**, 1181 (1971).
- [14] Krasnovky Jr., A. A., V. A. Romaniuk, F. F. Litvin: Dokl. Akad. Nauk USSR **209**, 965 (1973).
- [15] Lebedev, N. N., J. Naus, A. A. Krasnovsky Jr.: Biofizika USSR **21**, 382 (1976).
- [16] Parker, C. A., T. A. Joyce: Nature **210**, 701 (1966).
- [17] Parker, C. A., T. A. Joyce: Photochem. Photobiol. **6**, 395 (1967).
- [18] Krasnovsky Jr., A. A.: Biofizika USSR **21**, 748 (1976).
- [19] Long, C. A., D. R. Kearns: J. Am. Chem. Soc. **97**, 2018 (1975).
- [20] Krasnovsky Jr., A. A., F. F. Litvin: Molek. Biol. USSR **1**, 699 (1967).
- [21] Krasnovsky Jr., A. A., F. F. Litvin: Molek. Biol. USSR **3**, 282 (1969).
- [22] Krasnovsky Jr., A. A., F. F. Litvin: Photochem. Photobiol. **20**, 133 (1974).

LUMINESCENT ANALYSIS OF TRIPLET STATES OF CHLOROPHYLLS

A. A. Krasnovsky Jr.

Five types of afterglow of chlorophylls, bacteriochlorophylls and their analogs have been studied: phosphorescence, P- and E-types of delayed fluorescence, photosensitized emission of oxygen and photochemiluminescence. Phosphorescence has been found at -196° in solutions, etiolated and greening leaves, chloroplasts and chloroplast fragments enriched in photosystems 1 and 2. The phosphorescence of Mg-monosolvates, Mg-disolvates and aggregates is revealed. Evidence is presented that only $\pi^*-\pi$ phosphorescence of pigments exists and that the short wavelength emission at 730—760 nm ascribed by FERNANDEZ and BECKER to $\pi^*-\pi$ transitions is in reality the fluorescence of aggregated chlorophyll. The P- and E-types of delayed fluorescence of the pigments have been detected in degassed solutions and solid foils of polymers. The first is due to the annihilation of triplet molecules in collisions, the second—to thermoinduced $T-S$ transitions. Emission of singlet oxygen has been observed in solutions of the pigments in CCl_4 . It has a maximum at 1270 nm, the quantum yield near to $3 \cdot 10^{-5}$ and the lifetime 10^{-2} sec. Its excitation spectra coincide with the absorption spectra of the pigments. The photochemiluminescence which accompanies photooxidation of the pigments by oxygen has been investigated. It is due to thermal decomposition of unstable pigment peroxides formed in the reaction between singlet oxygen and unexcited pigment molecules.

THE EFFECT OF TIME-DEPENDENT COHERENCE OF EXCITATION ON THE PRIMARY PROCESSES OF PHOTOSYNTHESIS

By

P. MARÓTI, A. RINGLER, L. VIZE and L. SZALAY

Institute of Biophysics and Institute of Experimental Physics,
Attila József University, Szeged

A coincidence counter model for the photosynthetic unit is elaborated from theoretical and experimental point of view. It is established that the photosynthetic units of the investigated systems (green plant leaves and spinach chloroplast suspension) do not act as coincidence counters above 50 μsec , i.e. they are indifferent to the coherence properties of the exciting light during an illuminating time longer than 50 μsec .

Introduction

Lasers as powerful light sources are commonly used in optical investigations of biological systems. In contrast to classical light sources, most lasers have large energy and small divergence and bandwidth. In addition they possess a fundamental feature originating from the principles of their operation, as their electromagnetic fields may be described by fairly large degrees of temporal and spatial coherence [1, 2]. Although this subject has been investigated widely recently, we have no information on its applications for biological purposes.

Let us illuminate a photosynthesizing system, considered as a compact mass of photosynthetic units (PSU-s), for different durations. If T , the exposure time, is low enough to be of the order of magnitude of τ_c , the coherence time of the incident electromagnetic wave, the statistical properties of the field should be taken into account, as they are sensitive in this range to the ratio T/τ_c . The stream of incident photons is no longer uniform, but will exhibit the fundamental property of clumping. Let us consider the PSU as a coincidence counter. In this case, its response (e.g. the number of split water molecules) should depend on the photon distribution of the illuminating field. A similar effect was predicted for photographic processes by ROSENBLUM [3].

The aim of our study was to investigate the theoretical and experimental aspects of the coincidence counter model of the PSU.

Theory

1. Pseudo-thermal light source

As the coherence time of classical thermal light sources is very short ($\tau_c \cong \cong 10^{-15}$ sec), the condition that the exposure time must be of the same order as the coherence time is extremely difficult to satisfy. A light source with longer coherence time is needed, and the time should be changed over a wide range without altering the intensity and the geometry of the illumination. These conditions may be fulfilled by passing the light of a He-Ne laser operating in a single TEM—OO mode through a moving ground glass disc [4]. It can be shown [1, 5, 6] that the monochromatic laser beam undergoes a Gaussian spectral broadening ($\Delta\nu$) due to the scattering on the randomly-distributed grains of the ground glass. This spectral profile is characteristic of the thermal light. The coherence time of the scattered field may be deduced from $\Delta\nu$:

$$\tau_c = \left(\frac{1}{\Delta\nu} \right) = \frac{r_0}{v} \frac{4\pi}{\sqrt{2 \cdot \ln 2 \left(1 + \frac{4k^2 r_0^2}{f^2} \right)}}, \quad (1)$$

where r_0 is the radius of the incident beam, v is the velocity of the illuminated area on the disc, k is the wavenumber and f is the focal length of the focusing lens. Equation (1) shows that the coherence time of this special light source may be varied in a rather simple way: using an arrangement with constant k , r_0 and f , τ_c can be varied by altering the angular velocity of the rotating disc.

2. Photon distributions

The main question from our purpose is how the photon distribution of the pseudo-thermal light depends on T and τ_c .

It is well known that the fluctuations of boson (photon) numbers within one cell of phase space, which is the equivalent of $T \ll \tau_c$, are described by Bose-Einstein distribution. The validity of this for an arbitrary time interval T was extended by MANDEL [7]. According to Mandel, the probability of finding n bosons (photons) over a number of cells M ($M \geq 1$) of phase space is

$$p(n, \langle n \rangle, M) = \frac{\Gamma(n+M)}{n! \Gamma(M)} \left(1 + \frac{M}{\langle n \rangle} \right)^{-n} \left(1 + \frac{\langle n \rangle}{M} \right)^{-M}, \quad (2)$$

where $\langle n \rangle$ is the expectation value of the photon numbers. This generalization of Bose-Einstein distribution should hold for light of arbitrary spectral density. Eq. (2) gives Bose-Einstein distribution for $M=1$ and Poisson distribution for $M=\infty$. These cases are plotted for $\langle n \rangle = 2$ in Fig. 1. Thus, the distribution given by Eq. (2) is the transition from Bose-Einstein to Poisson statistics. T and τ_0 can be introduced by evolving the degrees of freedom, M :

$$M = \frac{T^2}{2 \int_0^T (T-\tau) |\gamma(\tau)|^2 d\tau}, \quad (3)$$

where $\gamma(\tau)$ is the normalized autocorrelation function of the optical field amplitude, and can be approximated by

$$\gamma(\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_c}\right). \quad (4)$$

Introducing (4) into (3) the analytical expression

$$M = \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{2T}{\tau_c}\right)^2}{\frac{2T}{\tau_c} - 1 + e^{-\frac{2T}{\tau_c}}} \quad (5)$$

is obtained. Fig. 2 shows $\log M$ vs. $\log T/\tau_c$. $M \cong 1$ if $T/\tau_c < 10^{-1}$, and may be approximated by $\frac{T}{\tau_c}$ if $T/\tau_c > 10$.

Thus, we know explicitly how the photon distribution depends on T/τ_c . In order to make clearer its variation, we calculate its standard deviation:

$$\sigma^2 = \langle n \rangle \left(1 + \frac{\langle n \rangle}{M} \right). \quad (6)$$

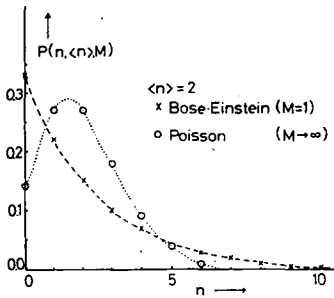


Fig. 1

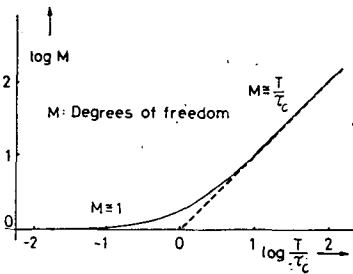


Fig. 2

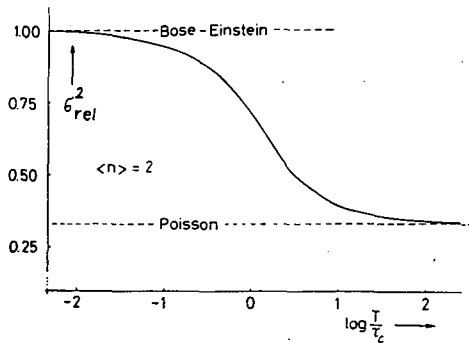


Fig. 3

This seems a suitable measure for comparing the different distributions on the time scale. This has been done in Fig. 3, where the standard deviations compared to that of Bose-Einstein statistics are plotted for $\langle n \rangle = 2$. Transition from one limiting distribution to the other occurs within one or two orders of magnitude of T/τ_c around 1 in practice.

3. A Counter model for the PSU .

Let us suppose that the PSU acts as a coincidence counter. If the PSU absorbs not fewer photons than a definite threshold (n_{th}) during a time interval T_a (accumulation time), then the primary photochemical processes will begin. In the opposite case, the energy of the absorbed photons will be dissipated by heat or emitted as luminescence. T_a is analogous to the resolution time of the multiplier in a coincidence counter circuit. The PSU is able to "remember" the absorption of the first photon until T_a . Let us assume that the accumulation time is equal to the exposure time. $P(\langle n, M \rangle)$ denotes the probability that any PSU receives $n \geq n_{th}$ photons. It can be considered a relative measure of the photon energy utilization for photochemical purposes, and may be determined from the photon distribution given by Eq. (2):

$$P(\langle n \rangle, M) = 1 - \sum_{n=0}^{n_{th}-1} p(n, \langle n \rangle, M). \quad (7)$$

- This equation is illustrated by Figs. 4 and 5 for $n_{th}=1$ and $n_{th}=4$, respectively. The applicability of the latter case may be supported by some of JOLIOT's papers e.g. [8]. Towards greater $\langle n \rangle$ values, the differences between the curves increase

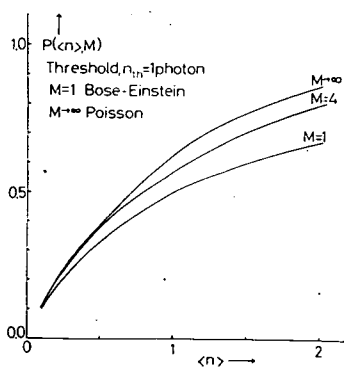


Fig. 4

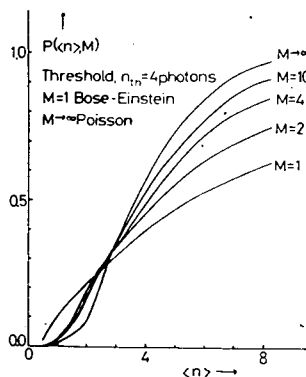


Fig. 5

and become monotonous functions of M . This can be interpreted by consulting Fig. 1. States of greater photon numbers are more probable in cases of small M (e.g. $M=1$) than in those of great M (e.g. $M=\infty$). This is in agreement with the clumping effect of photons described earlier. Fig. 6 illustrates the magnitude of the expected effect relative to the Bose-Einstein distribution for $\langle n \rangle = n_{th} = 4$. There should be a tendency among PSU-s to reach a uniform photon distribution (load of excitation energy) by energy transfer [9]. Let us suppose that PSU-s

with more than n_{th} photons are able to transfer their spare photon energy to units having fewer photons than n_{th} . (The case $n_{th}=1$ will be investigated in detail.) η denotes the probability of energy transfer between two PSU-s, one of which received 0, and the other more than 1 photon. From simple considerations,

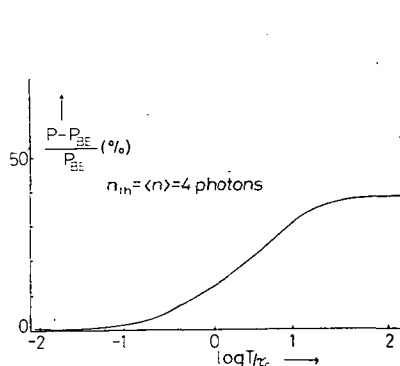


Fig. 6

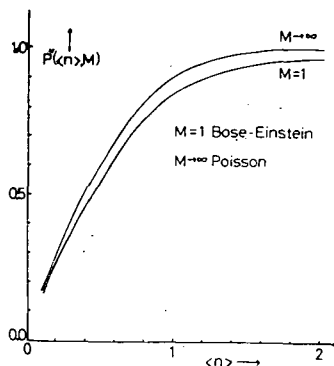


Fig. 7

the probability of utilization of the photon energy for photochemical reactions is:

$$P^*(\langle n \rangle, M) = 1 - p(n=0) \cdot [1 - \eta(1 - p(n=0) - p(n=1))]^c \quad (8)$$

where c is the number of neighbouring PSU-s. Fig. 7 shows Eq. (8) for $\eta=0.6$ and $c=8$. In spite of the rather effective energy transfer supposed between PSU-s in this case, the effects of different photon distributions on the first steps of photosynthesis remain identifiable.

Experimental

As the amounts of photochemical products in photosynthesis may be measured only with relatively great error, optical methods were used to investigate the predicted effect of coherence. Prompt and delayed fluorescence were measured because these are competing processes of the primary photochemical steps.

A laser phosphorescope was set up [10] according to the block scheme represented in Fig. 8. The exciting He-Ne gas laser (GL-8 MOM), operating in TEM-00 mode, had 5 mW output and about 1 μ sec coherence time. The chopper runs at 3000 r.p.m., and the light/dark ratio can be changed from 1/30 to 1/100, which corresponds to exposure times of 600 to 50 μ sec. The ground glass disc may be driven by different motors and the peripheral velocity (v) can be altered stepwise from 1 mm/s to 50 m/s. The luminescence of the sample is detected under a small an-

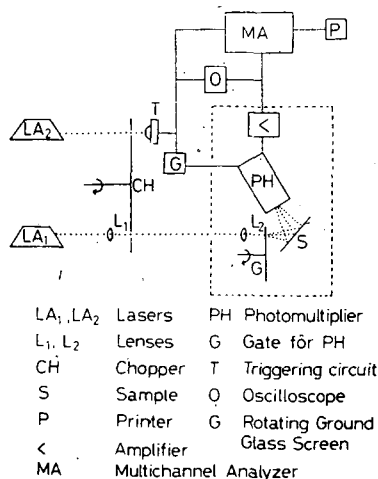


Fig. 8

angle of detection. The luminescence of the sample is detected under a small an-

gle by a photomultiplier (EMI 9558 A) protected by a filter against the intense laser light. In the case of measurement of delayed light emission, the photomultiplier will be gated electronically after a 50—100 μ sec delay. The signal from the photomultiplier (1—10 k Ω anode resistance) is fed into a source-follower difference-amplifier and to a multichannel analyser (NTA 512) having a 20 μ sec channel width. Because of the very small signal-to-noise ratio, the analyser works in averaging mode.

The theory discussed above assumes that the exposure time, the accumulation time and the time of coherence should be of the same order of magnitude if any role of the different photon statistics is to be expected to be revealed. For a given T value τ_c was changed around T , and the intensity of prompt fluorescence and the time-dependence of the delayed emission coming from different green plant leaves and spinach chloroplast suspensions were measured at room temperature. The same method was carried out with decrease of the exposure time to the smallest value which may be reached in our device (about 50 μ sec). The measurement was repeated till the variance of each curve became less than 2%.

It was impossible to observe any difference between decay curves relating to the same exposure time. This means that the PSU-s of the investigated systems do not act as coincidence counters above 50 μ sec, while if they do this lower, then their accumulation time must be less than 50 μ sec. The PSU-s are indifferent to the coherence properties of the exciting beam above 50 μ sec, i.e. the photons arriving "regularly" (coherently) have the same effect on the PSU as those coming "irregularly" (incoherently) during an illuminating time longer than 50 μ sec. Further efforts will be made to lower these limits in order to be able to investigate the behavior of the PSU-s within a shorter time.

* *

Acknowledgement. Thanks are due to Dr GOVINDJEE for helpful discussions.

References

- [1] *Arecchi, F. T.*: Photocount Distributions and Field Statistics, Lectures at the Inter. School of Phys. E. Fermi, Varena (1967).
- [2] *Perina, J.*: Coherence of Light, Van Nostrand Reinhold Company, London (1971).
- [3] *Rosenblum, W. J.*: Opt Soc. Am. **58**, 60 (1968).
- [4] *Martinussen, W. and E. Spiller*: Am. J. Phys. **32**, 919 (1964).
- [5] *Estes, L., L. Narducci, R. Tuft*: J. Opt. Soc. Am. **61**, 1301 (1971).
- [6] *Bluemel, V., L. Narducci, R. Tuft*: J. Opt. Soc. Am. **62**, 1309 (1972).
- [7] *Bérard, G., J. Chang and L. Mandel*: Phys. Rev. **160**, 1496 (1967).
- [8] *Joliot, P., A. Joliot, B. Bouges and G. Barbieri*: Photochem. Photobiol. **14**, 287 (1971).
- [9] *Paillotin, G. J.*: Theor. Biol. **36**, 223 (1972).
- [10] *Lavorel, J.*: Photochem. Photobiol. **14**, 261 (1971).

Влияние зависимей от времени когерентности возбуждения на первичные фотореакции фотосинтеза

П. Мароти, А. Ринглер, Л. Визе, и Л. Салаи

На основании теоретических расчетов и экспериментальных данных разработана, модель, в которой фотосинтетическая единица рассматривается как счетчик совпадений. Установлено, что фотосинтетические единицы исследованных систем (зеленые листья и суспензии хлоропластов шпината) не являются счетчиками совпадений во временном интервале более 50 мксек, т. е. они индифферентны к когерентности возбуждающего света, если время освещения больше 50 мксек.

ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ С МОНОМЕРОВ НА ДИМЕРЫ ХЛОРОФИЛЛОВ

Э. ЛЕХОЦКИ и Л. САЛАИ

Кафедра биофизики Университета им. А. Йожефа, Сегед

Исследовалось концентрационное тушение флуоресценции хлорофиллов *a* и *b* в мицеллярных растворах детергента тритона X—100. Концентрацию пигментов варьировали от 10^{-7} до 10^{-4} моль/л, концентрацию детергента от $4 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Зависимость, квантового выхода флуоресценции от концентрации пигментов выражается эмпирической формулой $B/B_0 = 1/[1 + (c/c_{1/2})^2]$ где $c_{1/2} = c$ при $B/B_0 = 0,5$, отражающей, вероятно, перенос энергии с мономерной формы хлорофиллов на димеры. Показано, что эффективность этого переноса пропорциональна $1/R_0^2$, где R_0 критическое расстояние переноса энергии, которое по нашим оценкам равно 45 и 36 Å для хлорофилла *a* и *b*, соответственно.

В мицеллярных растворах детергентов, содержащих растительные пигменты, наблюдается эффективный гомогенный и гетерогенный перенос энергии [1—3]. Зенькевич и другие [4] показали что, несмотря на гетерогенность мицеллярных растворов, экспериментальные результаты хорошо совпадали с теоретическими, вычисленными из теории переноса энергии для гомогенной системы, по механизму индуктивного резонанса. Наши данные, полученные при исследовании концентрационной деполаризации флуоресценции, подтвердили этот вывод [5—7] при учете локальной концентрации пигментов в мицеллах. Однако при анализе тушения флуоресценции мы обнаружили [7] отличие от теоретической кривой Фёрстера, причем зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации пигмента хорошо описывалась эмпирической формулой Келли и Портера [8]. Такая зависимость может быть результатом участия в процессе тушения гетерогенного переноса энергии от мономеров на агрегаты пигментов.

В данной работе мы попытались выяснить, каким должен быть механизм гетерогенного переноса, если тушение подчиняется формуле Келли и Портера, при этом в качестве модели использованы растворы хлорофилла *a* и *b* в мицеллярных растворах тритона X—100.

Методы исследования

Способ приготовления мицеллярных растворов хл. *a* и *b*, а также получения чистых пигментов описаны в работах [5] и [6]. Интенсивность флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре Perkin Elmer MPF 4 в максимуме люминесценции мономерной формы хлорофиллов. Относительный выход флуоресцен-

ции определяли по следующей формуле:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \text{const.} \cdot \frac{I_{\phi\lambda}(1 - e^{-k(\lambda)l})}{I_{0\phi\lambda}(1 - e^{-k(\lambda)l_0})} \quad (1)$$

где B выход флуоресценции, $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения при λ нм возбуждающего света и l — толщина кюветы при измерениях интенсивности флуоресценции ($I_{\phi\lambda}$). Все измерения проводились при 30 °С.

Результаты и их обсуждение

Совместное рассмотрение кривых деполаризации и относительного выхода флуоресценции хл a и b (рис. 1) указывает на процесс переноса энергии возбуждения: по кривой деполаризации, перенос энергии между мономерными молекулами, по кривой относительного выхода, перенос энергии с возбужденных мономеров на агрегаты. Из рис. 1 видно также, что одинаковые условия в мицеллах, с точки зрения переноса энергии, создаются при различных концентрациях пигментов, как это показано в работах [6] и [7].

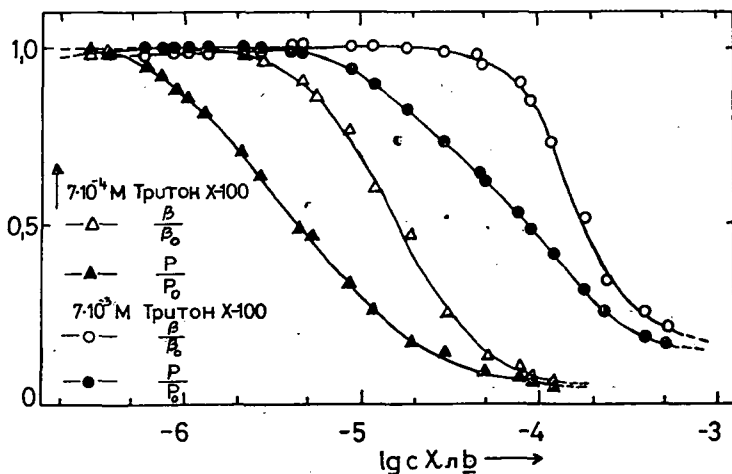


Рис. 1. Зависимость степени поляризации и относительного квантового выхода люминесценции хлорофилла b при $7 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрации тритона X-100

Как мы показали ранее, кривые зависимости относительного выхода флуоресценции от локальной концентрации хлорофиллов хорошо описываются эмпирической формулой предложенной Келли и Портером [8]

$$B/B_0 = 1/(1 + \gamma^2) \quad (2)$$

где $\gamma = c/c_{1/2}$ и $c_{1/2}$ означает концентрацию пигмента при которой $B/B_0 = 0.5$. При всех концентрациях детергента можно было найти такие значения $c_{1/2}$

хлорофилла *a* и *b* (таблица I.) при которых кривые зависимости B/B_0 от $\lg \gamma$ практически совпадали (рис. 2). Отсюда можно сделать заключение, что механизм тушения не зависит от содержания детергента, а видимо, также определяется локальной концентрацией пигмента в мицеллах.

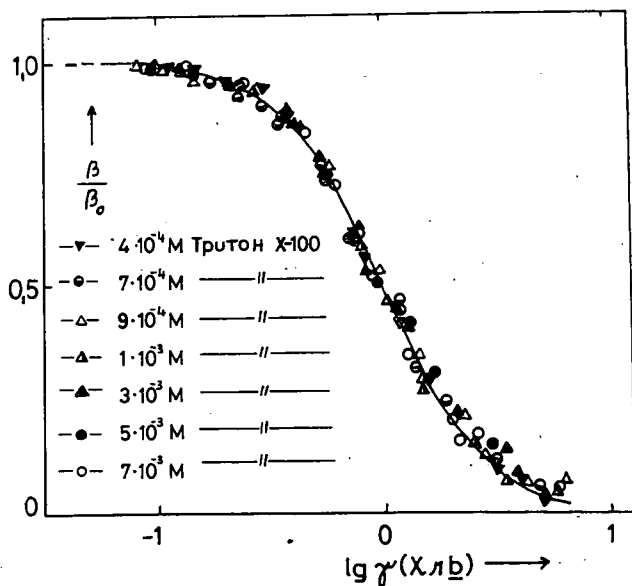


Рис. 2. Зависимость относительного квантового выхода люминесценции хлорофилла *b* при различных концентрациях тритона X—100

Таблица I.

Тритон $X-100 \cdot 10^{-3}$ М	0,4	0,7	0,9	1,0	3,0	5,0	7,0
$c_{1/2} \cdot 10^{-6}$ М Хл <i>a</i>	4,0	20,0	30,0	—	78,0	130,0	200,0
$c_{1/2} \cdot 10^{-6}$ МХл <i>b</i>	6,2	16,0	25,0	29,0	84,0	130,0	190,0

В согласии с гипотезой Келли и Портера можно предполагать, что в нашем случае интенсивность флуоресценции мономеров уменьшается вследствие переноса энергии с мономеров на димеры. (Известно, что хлорофиллы образуют несколько типов агрегатов от димеров до олигомеров. Однако наиболее вероятно, что количество димеров значительно превышают количество агрегатов более высокого порядка.) В этом случае зная значение $c_{1/2}$ и локальную концентрацию пигментов можно оценить критическое расстояние R_0 для переноса энергии, мономер → димер которое по нашим расчетам для хлорофилла *a* и *b* 45 и 36 Å, соответственно. Отсюда следует, что перенос энергии от моно-

меров на димеры происходит по механизму индуктивного резонанса, потому что такой порядок значения R_0 характерно для переноса энергии по индуктивному резонансу.

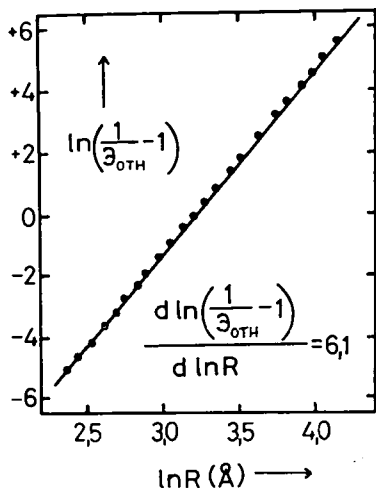


Рис. 3. Зависимость $\ln(1/\Delta_{0TH} - 1)$ от среднего расстояния ($\ln R$) между молекулами хлорофилла

пропорционален $1/R^6$, что подтверждает наличие переноса энергии по механизму индуктивного резонанса.

Подобный вывод можно сделать из анализа выражения (2) по методу Штреера и Хаугланда [9]. Они предполагали, что между эффективностью переноса энергии (Δ_{0TH}) и молекулами участвующими в процессе переноса энергии существует следующая взаимосвязь:

$$\Delta_{0TH} = (R_0/R)^j / (R_0/R)^j - 1 \quad (3)$$

где $\Delta_{0TH} = 1 - B/B_0$, R_0 — критическое расстояние переноса энергии, R — расстояние между молекулами пигментов, j — степень зависимости от расстояния. Если значения Δ_{0TH} и R известны, тогда R_0 и j легко можно определить, из графика зависимости $\ln(1/\Delta_{0TH} - 1)$ от $\ln R$. На рис. 3 показан такой анализ кривых концентрационного тушения флуоресценции растворов хлорофилла а и б. Оказалось, что $j=6,1$. Из этого можно заключить, что перенос энергии с мономеров на димеры про-

Литература

- [1] Teale, F. W. J.: Nature **181**, 415 (1958).
- [2] Zenkevich, E. I., A. P. Losev, G. P. Gurinovich: Mol. Biol. **6**, 824 (1972).
- [3] Szabad., J. E. Lehoczki, L. Szalay, K. Csatorday: Biophys. Struct. Mech. **1**, 65 (1974).
- [4] Zenkevich, E. I., A. P. Losev, G. P. Gurinovich: Izv. Akad. Nauk SzSzsR, Szer. Fiz. **36**, 979 (1972).
- [5] Lehoczki, E., K. Csatorday, L. Szalay, J. Szabad: Biofizika (Moszkva) **20**, 44 (1975).
- [6] Csatorday, K., E. Lehoczki, L. Szalay: Biochim. Biophys. Acta **376**, 268 (1975).
- [7] Lehoczki, E., K. Csatorday: Biochim. Biophys. Acta **396**, 86 (1975).
- [8] Kelly, A. R., G. Porter: Proc. R. Soc. Lond. Ser. A **315**, 149 (1970).
- [9] Stryer, L., R. P. Haugland: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. **58**, 719 (1967).

TRANSFER OF ELECTRONIC EXCITATION ENERGY FROM MONOMERIC TO DIMERIC CHLOROPHYLLS

E. Lehoczki and L. Szalay

The quenching of the fluorescence of chlorophyll-a and chlorophyll-b solutions containing detergent micelles was studied in a concentration range of $c=0.4$ mM–0.6 mM chlorophylls and 0.4–7.0 mM Triton at room temperature. The quenching is described by an empirical formula for the relative fluorescence yield $\eta/\eta_0=1/[1+(c/c_{1/2})^2]$ with $c_{1/2}=c$ at $\eta/\eta_0=0.5$. This formula is characteristic of the transfer from monomer to dimer, obeying the $1/R^6$ distance law. The critical distance of this transfer (in terms of Förster's theory) R_0 is 45 and 36 Å for chlorophyll-a and -b, respectively.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОВОГО ТУШЕНИЯ СПОНТАННОГО И СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

К. И. РУДИК, Л. Г. ПИКУЛИК, Л. П. СЕНКЕВИЧ
и А. И. МАКСИМОВ

Институт физики АН БССР, Минск, СССР

Изучается влияние изменения температуры на тушение спонтанных и вынужденных излучений растворов фталимидов интенсивными световыми импульсами. Исследовано изменение степени поляризации в процессе тушения. Установлено роль приближения частоты тушащего излучения к спектру генерации.

В работах [1—6] установлено, что дополнительное облучение растворов рубиновым ОКГ приводит к ослаблению свечения, деформации спектров флуоресценции. Наблюдается также изменение поляризации флуоресценции при световом тушении [7, 8]. Изменение люминесцентных характеристик при световом тушении в парах исследовано в работе [9].

В работе [10] обнаружено возрастание порога накачки у жидкостного ОКГ при его облучении рубиновым лазером. В работах [11, 12] также установлено ухудшение генерационных характеристик растворов при облучении их твердотельными ОКГ.

Настоящая работа посвящена изучению светового тушения спонтанного и стимулированного излучения растворов фталимидов.

Эффективность тушения люминесценции определяется как отношение интенсивности до тушения к интенсивности при тушении ($K=I_0/I_r$). С понижением температуры ход изменения эффективности тушения различен для веществ 4-амино-*N*-метилфталимида (2), 3-амино-*N*-метилфталимида (3) и 3,6-диаминфталимида (1) (рис. 1). Так для соединений (2) и (3) эффективность тушения остается постоянной до некоторых температур. Дальнейшее охлаждение растворов приводит к уменьшению тушения и при температуре -120°C оно не наблюдается. Для соединения (1) световое тушение практически постоянно. Указанные явления можно объяснить на основании температурных смещений спектров флуоресценции этих соединений. Так, для соединения (2) от 20 до -120°C полоса смещается на 1200 см^{-1} (от $19\,400$ до $20\,600\text{ см}^{-1}$), для соединения (3) это смещение составляет 1150 см^{-1} (от $20\,150$ до $21\,300\text{ см}^{-1}$). Спектр флуоресценции соединения (1) не испытывает температурного смещения. Таким образом, уменьшение светового тушения с понижением температуры раствора связано со смещением спектров флуоресценции.

Эффективность тушения различна для различной ориентации электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения. Для соединений (2) и (3)

излучение второй гармоники рубинового ОКГ попадает в длинноволновую полосу поглощения, которой отвечает осциллятор с той же ориентацией, что и осциллятор излучения. Эффективность тушения для данных систем будет большей для одинакового направления вектора возбуждающего и тушащего света и меньшей при их перпендикулярной ориентации (рис. 1). Незначительное отличие светового тушения для соединения (1) при различной ориентации возбуждающего и тушащего излучения связано с тем, что излучение второй гармоники рубинового ОКГ лежит в области перекрытия длинноволновой и коротковолновой полос поглощения этого соединения.

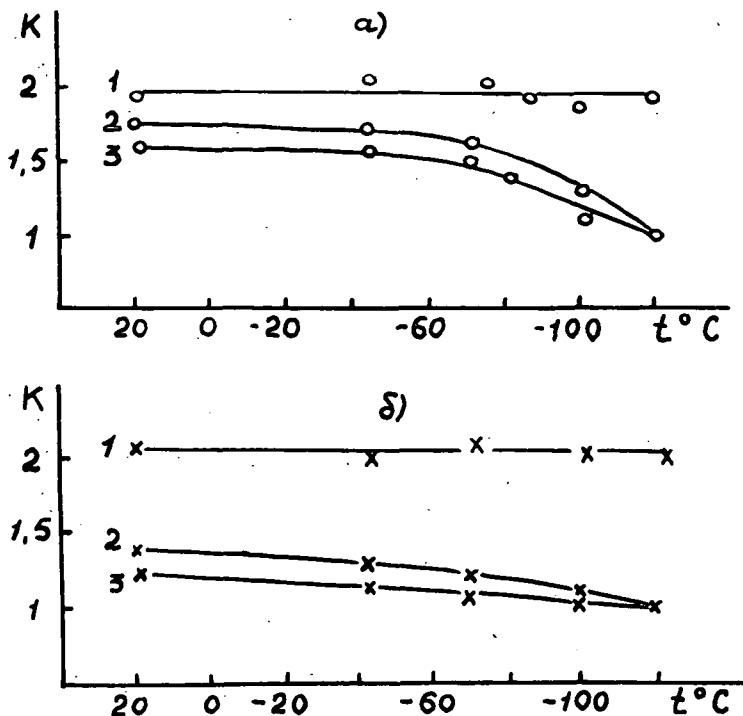


Рис. 1. Температурная зависимость эффективности светового тушения флуоресценции 1— 3,6-диаминофталимид в изопропиловом спирте; 2—4-амино-N-метилфталимид в изопропиловом спирте; 3— 3-амино-N-метилфталимид в изобутаноле. Электрический вектор излучения U_e и U_g параллельны (а) и взаимно перпендикулярны (б)

Световое тушение должно приводить к уменьшению времени жизни возбужденного состояния τ_{fl} и поэтому изменяется соотношение τ_{fl} и τ_p , что может повлиять на положение спектра флуоресценции.

Для соединения (1) не обнаружено смещение спектра флуоресценции при световом тушении во всем температурном интервале. Для соединения (2) при

определенных температурах наблюдается смещение спектра флуоресценции (рис. 2). Для различной ориентации электрического вектора U_e и U_g величина $\Delta\nu_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ различна, что связано с эффективностью тушения в этих случаях. Для соединения (3) смещение спектров потушенной флуоресценции имеет место только при параллельной ориентации векторов U_e и U_g и составляет примерно

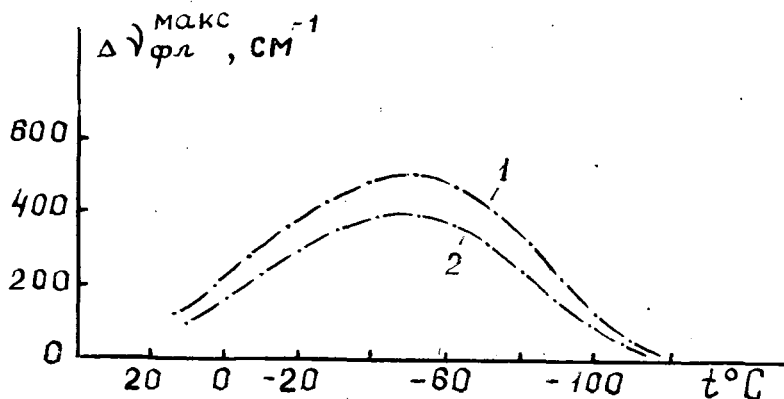


Рис. 2. Зависимость $\Delta\nu_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ от температуры раствора 4-амино-*N*-метилфталимида в изопропиловом спирте: 1— электрические вектора U_e и U_g параллельны; 2— электрические вектора U_e и U_g взаимно перпендикулярны

100 см^{-1} в интервале -40 — -70 °C. Эффективность тушения стимулированного излучения оценивается отношением пороговой плотности энергии накачки при заданном тушении к пороговой плотности энергии в отсутствие тушения. На рис. 3 случай параллельной ориентации электрического вектора возбуждающего

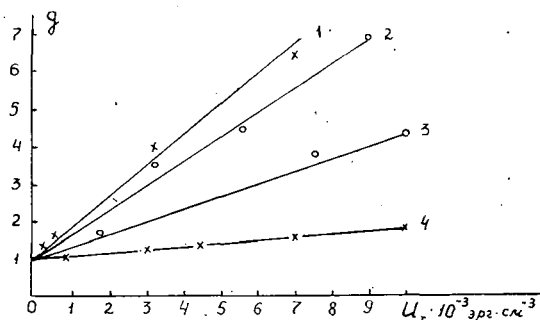


Рис. 3. Зависимость эффективности светового тушения стимулированного излучения от плотности энергии тушащего излучения: 1— 3,6-тетрадиметиламино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 2— родамин Б в этаноле; 3— 3,6-диамино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 4— 3-амино-*N*-метилфталимид в изобутаноле.

и тушащего излучения. Наименьшая эффективность тушения у 3-амино-N-метилфталимида, наибольшая — у 3,6-тетрадиметиламино-N-метилфталимида.

Анализ результатов показывает: по мере приближения частоты тушащего излучения к спектру генерации эффективность тушения возрастает. Для 3,6-диамина-N-метилфталимида имеет место срыв генерации при плотности энергии тушащего излучения $1 \cdot 10^{-4}$ эрг \cdot см $^{-3}$, а для 3,6-тетрадиметиламино-N-метилфталимида — при тушащем излучении $7 \cdot 10^3$ эрг \cdot см $^{-3}$.

В рассматриваемых случаях имеет место дезактивация активных молекул вследствие вынужденных переходов. Различное значение эффективности тушения обусловлено различным значением коэффициента Эйнштейна $B_{21}(\nu_g)$. Экспериментальный материал позволяет рассчитать этот параметр на основании выражения:

$$g = \frac{U_H^T}{U_H} = 1 + \tau B_{21}(\nu_g) U_T$$

где U_H и U_H^T — соответственно пороговые плотности энергии накачки без тушения и при дополнительном облучении, τ — время возбужденного состояния, U_T — плотность энергии тушащего излучения (таблица I.)

Таблица I

Вещество	Растворитель	$B_{21}(\nu_g) \cdot 10^{-5}$ эрг $^{-1}$ см 3 с $^{-1}$
3-амино-N-метилфталимид	Изобутанол	0,1
3,6-диамино-N-метилфталимид	Изобутанол	0,3
3,6-тетрадиметиламино-N-метилфталимид	Изобутанол	2,5
Родамин Б	Этанол	1,9

Наименьшее значение коэффициента B_{21} у 3-амино-N-метилфталимида. В этом случае спектр генерации наиболее удален от частоты тушащего излучения. По мере приближения частоты тушащего излучения к полосе генерации, что наблюдается у остальных соединений, B_{21} возрастает.

На рис. 4 приведена зависимость поляризации лазерного излучения от энергии тушащего света. При параллельной ориентации векторов возбуждающего и тушащего излучения поляризация излучения уменьшается для положительной поляризации и возрастает по абсолютной величине для отрицательной поляризации. Для 3-амино-N-метилфталимида в результате малой эффективности светового тушения поляризация уменьшается незначительно. Указанные изменения анизотропии свечения определяются вероятно тем, что тушащее излучение прежде всего уменьшает число возбужденных центров, которые бы задавали вертикальную составляющую излучения генерации. Относительная доля центров, определяющих горизонтальную составляющую излучения генерации, возрастает, что и определяет рассматриваемые изменения поляризации излучения.

Для взаимно перпендикулярной ориентации электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения при увеличении плотности энергии тушащего излучения абсолютное значение степени поляризации возрастает. Обусловлено это вероятно тем, что при дополнительном тушении происходит обеднение возбужденных молекул, которые внесли бы свой вклад в интенсивность горизонтальной составляющей лазерного излучения при положительной степени поляризации и обеднение вертикальной составляющей при отрицательной поляризации.

Для стимулированного излучения селективное обеднение возбужденных молекул вызывает изменение анизотропии коэффициента усиления. Однако, как показывает предварительное рассмотрение, средняя за импульс поляризация излучения не определяется начальным значением коэффициента усиления. В дальнейшем предполагается провести теоретический расчет анизотропии излучения генерации при световом тушении с учетом особенностей процесса генерации.

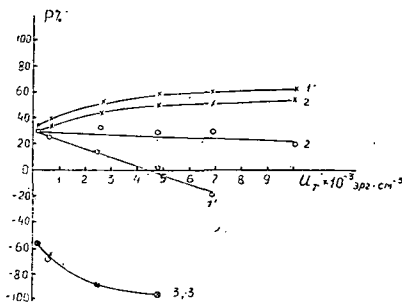


Рис. 4. Зависимость степени поляризации стимулированного излучения от плотности энергии тушащего излучения: 1 — 1' — 3,6-диамино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 2 — 2' — 3-амино-*N*-метилфталимид в изобутаноле; 3 — 3' — 3,6-тетрадиметиламино-*N*-метилфталимид в изобутаноле. 1, 2, 3-электрические векторы U_e и U_g взаимно перпендикулярны 1', 2', 3'-электрические векторы U_e и U_g параллельны.

Литература

- [1] Галанин, М. Д., Б. И. Кирсанов, З. А. Чижилова: Письма в ЖЭТФ 9, 502 (1969).
- [2] Perretti, P., P. Ranson: Compt Rend. 270B, 757 (1970).
- [3] Bradley, D. J., T. Morrow, M. S. Petty: Opt. Commun. 2, 1 (1970).
- [4] Данилов, В. В., Ю. Т. Мазуренко: Изв. АН СССР, сер. физ. 36, 1122 (1972).
- [5] Данилов, В. В., Ю. Т.: Мазуренко Опт. и спектр. 33, 258 (1972).
- [6] Пикулик, Л. Г., К. И. Рудик, Л. П. Сенкевич, М. Я. Костко, А. И. Максимов: ЖПС, 25, 450 (1976).
- [7] Мазуренко, Ю. Т.: Опт. и спектр. 34, 234 (1973).
- [8] Мазуренко, Ю. Т., В. В. Данилов, С. И. Воронцова: Опт. и спектр. 34, 184 (1973).
- [9] Богданов, В. Л.: Канд. диссертация, Ленинград, (1976).
- [10] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов, М. М. Лойко: ЖПС. 9, 776 (1968).
- [11] Peretti, P., P. Ranson: Opt. Commun. 3, 62 (1971).
- [12] Nagata, I., I. Nakaya: J. Phys. D. 6, 1870 (1973).

LIGHT-INDUCED QUENCHING OF THE SPONTANEOUS AND STIMULATED EMISSION OF DYE SOLUTIONS

K. I. Rudik, L. G. Pikulik, L. P. Senkevich, and A. I. Maximov

Temperature-dependence of light-induced quenching of spontaneous and stimulated emission was investigated. Changes in the degree of polarization were studied during quenching. The role played by the difference between quenching and lasing wavelength was explained.

INVESTIGATION OF SPECTRAL NARROWING OF NITROGEN LASER PUMPED DYE LASERS

By

B. RÁCZ.

Institute of Experimental Physics, Attila József University,
Szeged, Hungary

The present paper is discussing N_2 laser requirements of pumping tuned dye lasers, and is presenting an improved nitrogen laser construction suitable for pumping dye lasers. The fundamental dye laser parameters, such as the beam divergence and efficiency, are investigated in a broad-band resonator. Using the optimum resonator and pumping geometry, the spectral narrowing is realized with grating, prism, and intracavity etalon.

A simple untuned dye laser can be produced by a cylindrical lens, a spectrophotometer cuvette and, of course, a nitrogen laser. The pumping of a tuned narrow-bandwidth dye laser is not simple since, because of the short excited-state lifetime of dyes, a short exciting pulse is necessary, but the spectral selection requires that photons should make many round trips in the resonator *i.e.* a long exciting pulse is needed. Practically 5 to 10 round trips can be achieved, hence the gain of the active medium must be high enough, but not as high as to prevent an uncontrolled amplified spontaneous emission. The energy of excitation must be above 1 mJ.

In order to excite tuned dye lasers, we constructed a transversally excited nitrogen laser. The 75 cm long tube is fed by a series of doorknob capacitors. The electric circuit of the exciting system can be seen in Fig. 1. C_1 and C_2 capacitors are charged to the same voltage through R_1 and R_2 resistors. When the S spark gap discharges C_2 high voltage appears between the E electrodes of the laser tube and excites nitrogen gas. This nitrogen laser gives 2 mJ energy at optimum gas pressure, at 10 kV. The pulse duration is 6 nsec at half-width. According to the geometry of electrodes and discharge, the laser beam is 3×10 mm, with a divergence of 11 millirad and 1.5 millirad.

The bandwidth of tuned dye lasers is basically determined by beam divergence [1, 2] this is why we first inves-

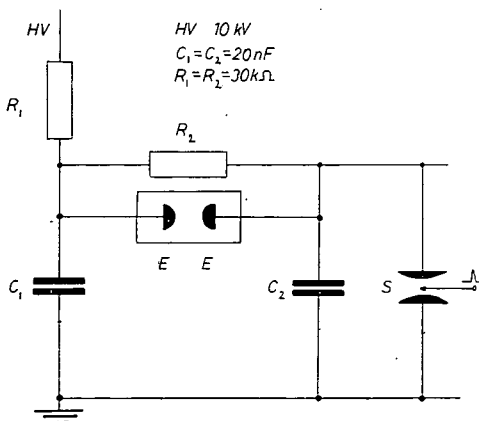


Fig. 1. Electrical circuit of a N_2 laser

tigated the divergence and efficiency of a rhodamine 6G solution in a broad-band cavity consisting of a 1 cm cuvette, and two plane mirrors with 40% and 90% reflectivity. The beam divergence did not change in case of 5 cm, 15 cm and 30 cm long cavities, and it was 1.6 mrad full angle. The following investigations were carried out on a dye concentration of maximum efficiency ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). The 1.6 mrad divergence and 1800 line/mm diffraction grating with 30° blaze angle gave experimentally 1.3 nm bandwidth. In order to reduce this bandwidth, we used a prism beam expander proposed by MYERS [3]. The experimental arrangement can be seen in Fig. 2. The magnification is determined by the angle of α and the refractive index of the prism, the typical value of magnification being 10 to 50. The magnification is limited by reflection losses on the front surface of the prism and by the size of the grating. The calculated and measured bandwidth at different α values, at fixed wavelength can be seen in Fig. 3. The minimum spectral

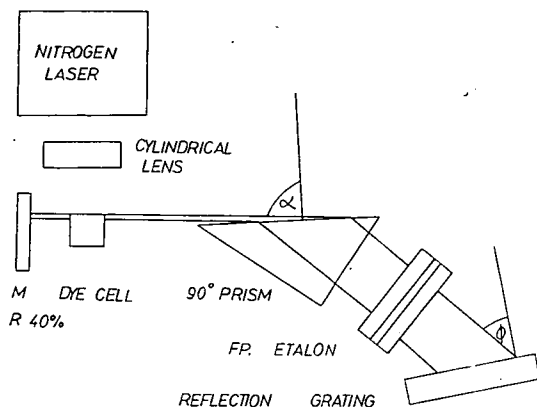


Fig. 2. Experimental arrangement

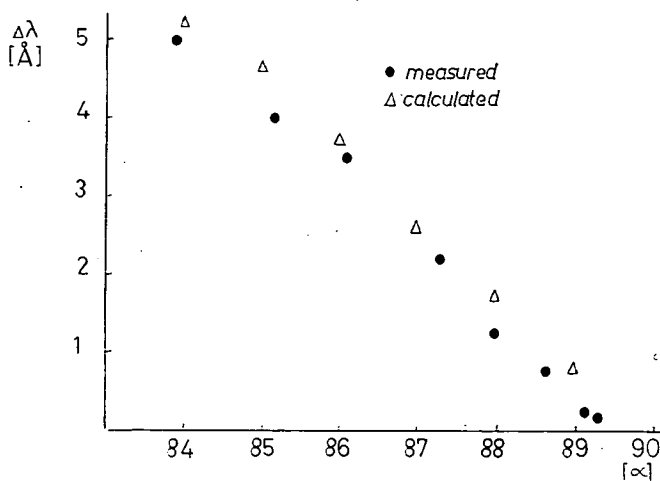


Fig. 3. Dye laser bandwidth as a function of angle

width was determined by the diameter of grating, then we calculated 0.3 \AA and measured 0.18 \AA . Inserting a 2 mm thick Fabry-Perot etalon with a 0.9 \AA free spectral range (FSR), we obtained further narrowing. The dye-laser spectrum was analysed by another FP etalon having 0.36 \AA FSR. By densitometric measurements of the fringes, we obtained 0.03 \AA . This result shows that nitrogen laser pumped dye lasers can produce a narrow bandwidth without any technical excellence.

A narrow-bandwidth tunable emission can be produced without cavity by periodical structures, by so-called distributed feedback lasers (DFB) [4].

One can produce a DFB structure by inducing a spatial modulation of the refractive index or the gain, or both such as

$$n(x) = n + n_1 \cos Kx, \quad k(x) = k + k_1 \cos Kx,$$

where x is measured in the direction of the optical axis, $K = \frac{2\pi}{d}$, d is the period of modulation, and k_1 and n_1 are the amplitude of modulation. This system will oscillate in the vicinity of wavelength $\lambda = 2fd$.

CHANDRA *et al.* proposed a simple arrangement for gain and refractive index modulation [5], by an interference pattern of the pumping beam. The arrangement can be seen in Fig. 4. The fringe spacing is determined by the angle as

$$d = \frac{p}{2n_p \sin \alpha}$$

and so the laser emission wavelength as:

$$\lambda_e = \frac{n_s}{n_p} \frac{\lambda_p}{\sin \alpha}.$$

This laser can be tuned by varying the angle i i.e. the angle of incidence, or n_s .

Because of the poor spatial coherence of the nitrogen laser, this arrangement seems to be of no use in our case; however we tried to excite DFB laser by nitrogen

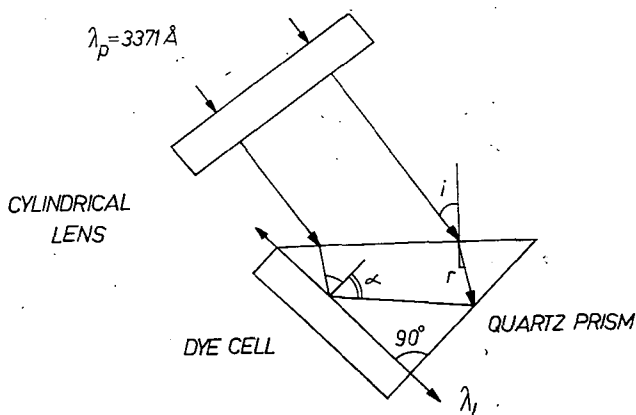


Fig. 4. Experimental arrangement of a N_2 laser pumped DFB laser

laser. The dye cell was 1 cm, the focal length of the cylindrical lens 8 cm, and the angle $i=18^\circ$. The active material was Rhodamine 6G, and the laser emission was obtained at 5800 Å with 1.2 Å bandwidth. The laser emission was tuned by varying the angle i as seen in Fig. 4.

As this type of DFB laser is the simplest of tunable dye lasers, a further investigation seems advisable to reduce threshold and bandwidth.

References

- [1] *Hänsch, T. W.*: Applied Optics **11**, 895 (1972).
- [2] *Lawler, E., W. A. Fitzsimmons, L. W. Anderson*: Applied Optics **15**, 1083 (1976).
- [3] *Myers, S. A.*: Optics Communications **4**, 187 (1971).
- [4] *Kogelnik, H., C. V. Shank*: Applied Physics Letters **18**, 152. (1971).
- [5] *Chandra, S., N. Takeuchi, S. R. Hartmann*: Applied Physics Letters **21**, 144 (1972).

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЖЕНИЯ СПЕКТРА ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЯХ ПРИ НАКАЧКЕ АЗОТНЫМ ЛАЗЕРОМ

Б. Рац

В работе обсуждены требования к N_2 лазеру для накачки перестраиваемых лазеров на красителях и приведена надёжная конструкция N_2 лазера. Измерены расходимость и КПД генерации лазера на красителях в неселективном резонаторе. Исследовалось сужение спектра генерации с помощью решетки, призмы и эталона при оптимальных условиях генерации накачки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ПОТУШЕННЫХ ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

К. ЧЕРНАИ*, Б. РАЦ, Л. КОЗМА и Ж. БОР

*Институт экспериментальной физики Университета
им. А. Йозефа г. Сегед*

Исследовалась генерация сильно потушенных растворов красителей. Экспериментальные результаты показывают, что изменение выхода люминесценции и порог генерации меняются разным образом с ростом концентрации тушителя, а энергия генерации пропорционально меняется с квантовым выходом люминесценции. На основе экспериментальных данных рассматривается механизм тушения посторонними веществами.

Как известно, некоторые вещества сильно влияют на флуоресценцию растворов сложных молекул. Вследствие процессов тушения уменьшается заселенность возбужденного синглетного состояния, уменьшается квантовый выход и время затухания флуоресценции, поэтому сильно меняются условия генерации. В последнее время показано [1], что тушители уменьшают потери, связанные с $S_1^* \rightarrow S_n^*$ переходами, однако не ожидали генерацию сильно потушенных растворов. Мы провели эксперименты для изучения тушения люминесценции и генерации растворов флуоресцеина и родамина 6Ж. Для поперечной накачки раствора мы использовали азотный лазер, разработанный нами [2]. Длительность импульса накачки была 6 нсек, энергия 1,5 мдж. Активный раствор находился в широкополосном резонаторе. Люминесцентные характеристики растворов определялись спектрофотометрическими методами [3], а суммарная по спектру энергия генерации измерялась микрокалориметром [4].

Рис. 1 показывает зависимость выхода люминесценции и к. п. д. генерации от концентрации тушителя (KJ). Видно, что с ростом концентрации тушителя квантовый выход люминесценции и к. п. д. генерации изменяются приблизительно параллельно и что генерируют и те растворы у которых квантовый выход уменьшается на порядок.

На рис. 2 представлены спектры генерации родамина 6Ж при разных концентрациях тушителя. Спектральная область генерации в начале только сужается с ростом концентрации тушителя, а дальнейшее увеличение концентрации сопровождается не только сужением спектра, но и селективным изменением потерь, из-за чего спектр генерации смещается в область больших частот. У растворов флуоресцеина наблюдается только сужение спектральной области генерации.

* Кафедра физики и химии Пединститута, г. Суботица, Югославия

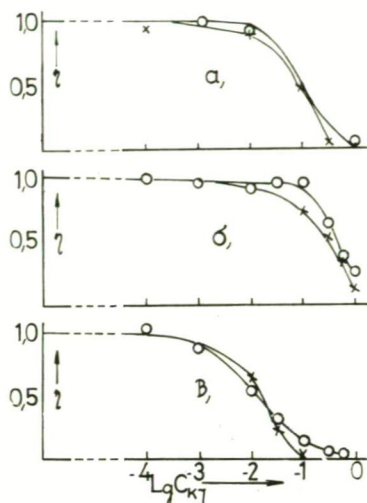


Рис. 1. Зависимость выхода люминесценции (кружки) и к. п. д. генерации (крестики) от концентрации тушителя: а — флуоресцеин в воде, б — флуоресцеин в этаноле, в — родамин 6Ж в этаноле.

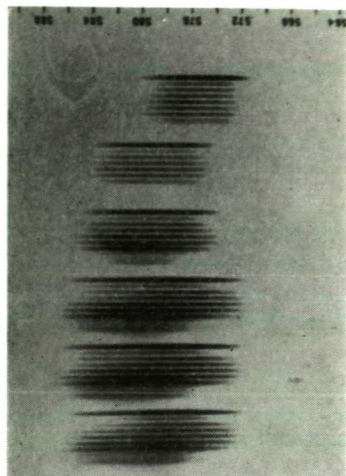


Рис. 2. Спектры генерации родамина 6Ж при разных концентрациях тушителя

По теории квазистационарной генерации связь между энергиями генерации и накачки определяются следующим соотношением

$$E_G = E_H \frac{\nu_G}{\nu_H} \left(1 - \frac{1}{x} - \frac{\ln x}{x} \right) \frac{K_{\Pi}}{K_{\Pi} + \varrho} \quad (1)$$

где E_G и ν_G — энергия и частота генерации, E_H и ν_H — энергия и частота накачки, x — число порогов, K_{Π} и ϱ — коэффициенты полезных и вредных потерь. Очевидно, при больших значениях x , E_G становится линейной функцией E_H , а крутизна соответствующих кривых определяется коэффициентами потерь. Определяя зависимость энергии генерации от энергии накачки можно получить информацию об изменении порога генерации и о возрастании суммарных по спектру потерь. Соответствующие кривые, полученные нами для флуоресцеина и родамина 6Ж, приведены на рис. 3.

Экстраполяция этих линейных кривых к оси E_H позволяет определить приблизительное значение пороговой энергии накачки. Как видно, тушение не вызывает значительного изменения значения порога. Исходя из того, что зависимость E_G от E_H почти линейная, мы считали допустимым дать изменения вредных потерь с помощью крутизны кривых. По этой оценке вредные потери в потушенных растворах, по сравнению с вредными потерями в непотушенном растворе изменяются в соответствии с данными таблицы, которые показывают, что у сильно потушенных растворов значение ϱ достигает сравнительно большого значения.

Исследование генерации потушенных растворов родамина 6Ж проводилось нами также при ламповой накачке. Оказалось, что уже при небольших концент-

рациях тушителя порог генерации возрастает и выходная энергия генерации уменьшается в значительной мере. Генерация наблюдалась лишь до концентрации тушителя $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В то же время, тушение люминесценции при той же концентрации тушителя практически не наблюдается. Как видно на рис. 1 значение относительного квантового выхода составляет примерно 97%.

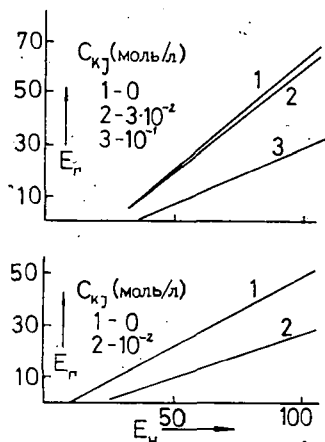


Рис. 3. Зависимости энергии генерации от энергии накачки при разных концентрациях тушителя: а — флуоресцеин в воде, б — родамин 6Ж в этаноле

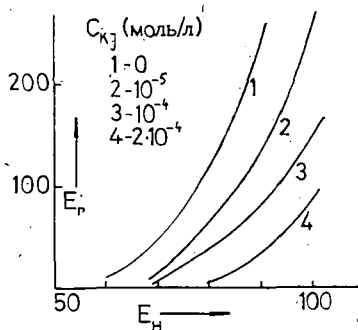


Рис. 4. Зависимость энергии генерации родамина 6Ж от энергии ламповой накачки при разных концентрациях тушителя. Растворитель этанол

На рис. 4 представлена зависимость энергии генерации от энергии ламповой накачки. С ростом концентрации тушителя порог генерации увеличивается значительно быстрее, чем при накачке азотным лазером. Кроме того, зависимость E_r от E_n нелинейная. Это свидетельствует о том, что генерация происходит вблизи порога.

Исходя из наших экспериментальных результатов, и из общеизвестного факта, что посторонние тушители практически не влияют на поглощение молекул красителя, мы пришли к следующему выводу.

При накачке азотным лазером, то есть при накачке наносекундными импульсами, в потушенном растворе создается такая же инверсия как и в непотушенном растворе. Следовательно, усиление света в обоих случаях происходит при тех же условиях. Из-за этого порог и генерация приблизительно одинаковые. Значительное тушение развивается после актов поглощения во время наступления генерации, что приводит к уменьшению энергии генерации.

При накачке длинными световыми импульсами с относительно большим временем нарастания (ламповая накачка) к достижению инверсии в значительной мере развивается и тушение. Вследствие этого, тушение существенно влияет не только на энергию, но и на порог генерации.

На основе этих выводов можно сказать, что параметры генерации ухудшаются главным образом из-за тех процессов тушения, которые развиваются достаточно быстро, то есть которые развиваются в интервале времени соиз-

меримым со временем нарастания заселенности верхнего лазерного уровня. Иначе говоря; не только степень уменьшения квантового выхода люминесценции, но и время процессов тушения играют существенную роль при генерации лазеров на красителях.

Литература

- [1] Гладченко, Л. Ф., А. Д. Дастко, Л. Г. Пикулик: Материалы Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений», МИНСК, стр. 114 (1975).
- [2] Кечкемети, И., Б. Рац, Ж. Бор, Л. Козма: *Acta Techn. Hung.* 80, 55 (1975).
- [3] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 7, 17 (1961).
- [4] Dombi, J., L. Gáti, I. Ketskeméty, I. Szalma, L. Vize: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 16, 3 (1970).

INVESTIGATION OF LASING ACTION OF QUENCHED DYE SOLUTIONS

K. Csernai, B. Rácz, L. Kozma and Zs. Bor

The lasing action of strongly quenched dye solutions was investigated. Experimental results showed, that the quantum yield of luminescence and the laser threshold did not change alike, as the concentration of the quenching material was increased. The decrease in laser energy was proportional to the decrease of quantum yield. The mechanism of quenching was analysed on the basis of experimental results.

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ В СИНЕЕ-ФИОЛЕТОВОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА КРАСИТЕЛЕЙ РАСТВОРИМЫХ В СПИРТАХ

В. МАЕВСКИ и Е. КРАСИНСКИ

*Институт Экспериментальной Физики Варшавского Университета,
Польша*

Изучены лазерные свойства 15 новых красителей в перестраиваемом лазере, накачиваемом азотным лазером. Так как несколько из этих красителей обладает эффективностью сравнимой с сцинтилятором РОРОР, обычно применяемым в этой области спектра, хорошей растворимостью в спиртах и относительно низкой ценой, они могут конкурировать с другими красителями, применяемыми в синее-фиолетовой части спектра.

Лазерные свойства изучаемых нами красителей измерялись в перестраиваемом лазере на красителе с накачкой 6 нс, 200 квт от азотного лазера с частотой около 30 гц. Применена стандартная система перестройки, описана Дюннингом и др. [1]. Мощность лазера на красителе измерялась термопарой. Оптимальные концентрации красителей, применяемые в измерениях были равны примерно 1 г/л. На рис. 1—4. показана зависимость мощности лазера от длины волны а также спектры поглощения исследованных красителей, а на рис. 4г. для сравнения показаны те же зависимости для красителя РОРОР. Мощность лазера на этих рисунках подана в условных единицах, где 1 означает максимальную мощность лазера на красителе РОРОР. Все исследованные

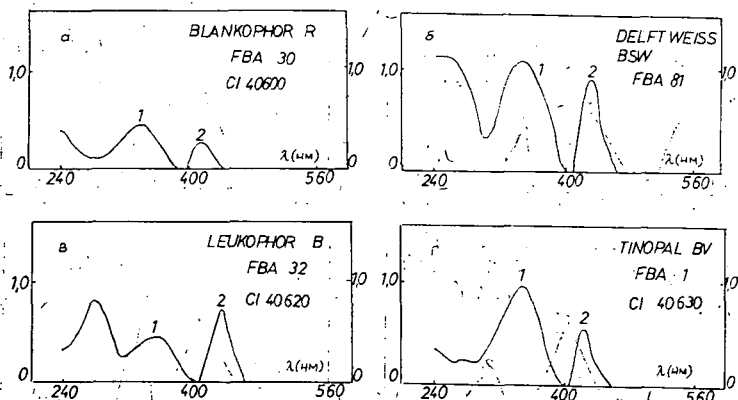


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и мощность генерации (2), красителей, растворенных в метаноле

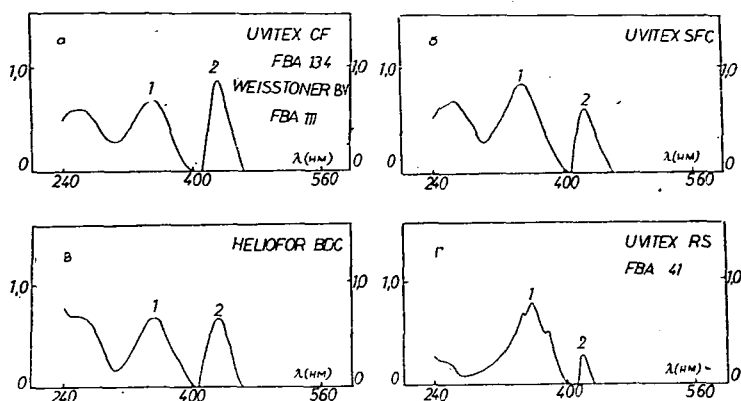


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и мощность генерации (2), красителей, растворенных в метаноле

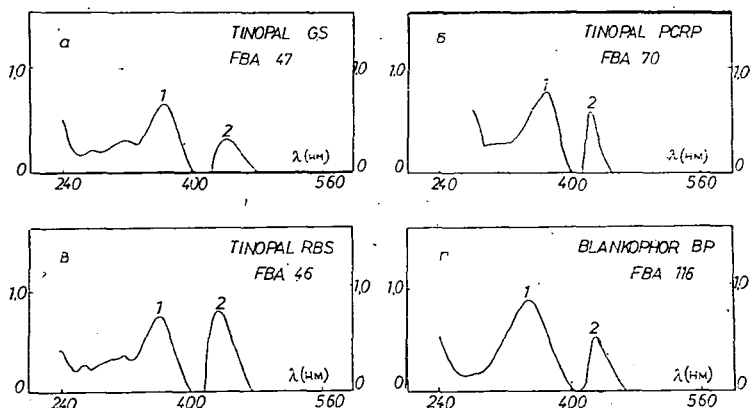


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и мощность генерации (2), красителей, растворенных в метаноле (а, б, в) и в смеси метанола (10%) и диоксана (90%)

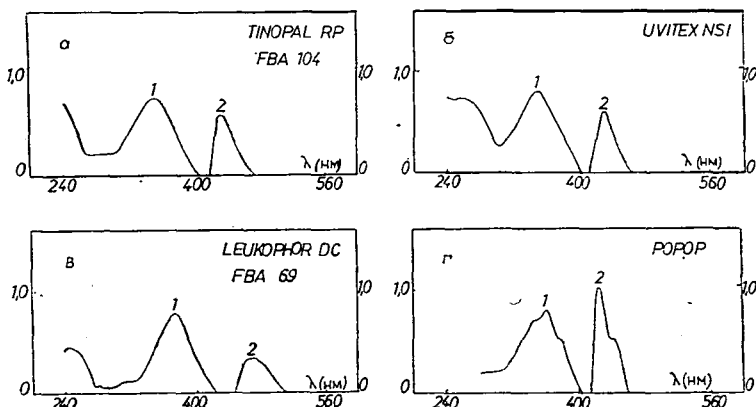


Рис. 4. Спектры поглощения (1) и мощность генерации (2), красителей, растворенных в метаноле (а, б, в) и в диоксане (г)

нами красители применяются в промышленности в качестве добавок к стиральным средствам для оживления красок. Лазерные свойства похожих соединений, не растворимых в спирте, исследовались в работах [2—4]. Из-за патентных секретов не в каждом случае нам удалось определить химическую структуру этих соединений (рис. 5). Эти красители помещены в „Colour Index” в отдельной главе: „Fluorescent Brightening Agents”, без их химической структуры. Как видно из рис. 16., а также 2а. красители Delft Weiss BSW, Uvitex CF и Weisstoner BW обладают почти той же мощностью и несколько более широким диапазоном перестройки чем РОРОР. Краситель Blankophor R (рис. 1а.) сравним с красителем α -NPO в толуоле.

	BLANKOPHOR R FBA 30 CI 40 600
	DELFT WEISS BSW FBA 81
	LEUKOPHOR B FBA 32 CI 40 620
	TINOPAL BV FBA 1 CI 40 630
	UVITEX CF FBA 134 WEISSTONER BV FBA 111
	TINOPAL GS FBA 47

	TINOPAL PCR FBA 70
	TINOPAL RBS FBA 46
	POPOP
	UVITEX RS FBA 41

Рис. 5. Структурные формулы и данные по „Colour Index” исследованных красителей

Как видно ряд соединений, применяемых в качестве авивирующих средств, обладает хорошими лазерными свойствами. Вследствие высокой эффективности, широкого диапазона перестройки, растворимости в удобных растворителях и низкой цены, красители эти могут с успехом заменить органические сцинтилляторы, обычно применяемые в этой области спектра.

Литература

- [1] *Dunning, F. B., R. F. Stebbings, G. K. Walters, R. D. Rundel: Opt. Commun.* **5**, 267 (1972).
- [2] *Kotzubanov, V. D., Yu. V. Naboikin, L. A. Ogurtsova, A. P. Podgornyi, F. S. Pokrovskaya: Opt. Spectrosc.* **25**, 406 (1968).
- [3] *Deutsch, T. F., M. Bass: IEEE JQE QE—5*, 260 (1969).
- [4] *Furumoto, H. W., H. L. Ceccon: IEEE JQE EQ—6*, 262 (1970).

STIMULATED EMISSION OF ALCOHOLIC SOLUTION OF DYES IN THE BLUE AND VIOLET SPECTRAL RANGE

W. Maewski and J. Krasinski

The lasing action of 15 new dyes was investigated in case of N_2 laser pumping. As some of these alcohol-soluble dyes have a quantum yield comparable to that of the POPOP scintillator and are not expensive, they can compete with other dyes in the blue and violet range.

SPECTRAL PROPERTIES OF CHLOROPHYLL-*a* IN LIQUID CRYSTAL

D. FRACKOWIAK, D. BAUMAN, H. MANIKOWSKI and T. MARTYNSKI
Poznan Technical University, Poland

Chlorophyll *a* molecules dissolved in liquid crystals are oriented to a high degree at low electric fields. The observed spectral effects, obtained from absorption and emission anisotropy measurements, can be interpreted by solvent-pigment and pigment-pigment interactions. It seems, that the former exceeds the latter even at high (1.10^{-3} M) chlorophyll concentration.

Chlorophyll *a* (Chl *a*) dissolved in liquid crystal LC seems to be an interesting subject of investigation because of its fluid-oriented structure simulating a lamellar system of photosynthetic organisms [1, 2]. By such an anisotropic model information is provided on the orientation of transition moments with respect to the skeleton of

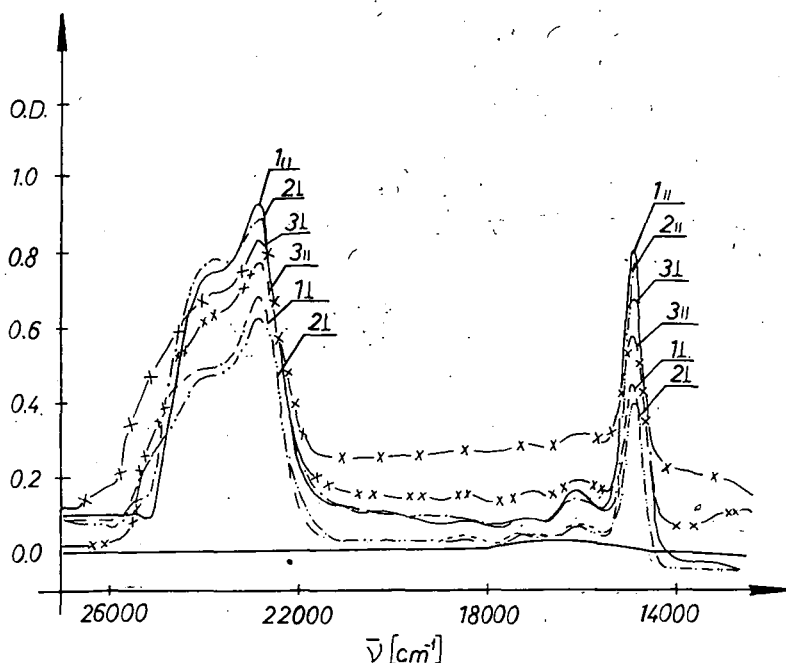


Fig. 1. Absorptions of parallel (\parallel) and perpendicular (\perp) components of polarized light of Chl *a* in LC (curve 1 — 0 V; X — 5 V; 3 — 20 V)

the molecule, as well as on the eventual influence of pigment orientation on the intermolecular interaction. Both these information are of value in the studies on the excitation energy migration in the photosynthetic apparatus [3].

The solution of chromatographically purified Chl *a* in EBBA×MBBA (p-ethoxybenzylidene p'-butylaniline + p-methoxybenzylidene p'-butylaniline) mixture was located in the measuring cell with windows of conducting glass. The thickness of the pigmented LC layers was of order 10^{-2} mm. The reference cell was filled with pure LC. In the results of the special preparation of windows, even without electric field, some homogeneous (planar) orientation of LC molecules is found. The investigated sample behaves as uniaxial crystal with an optical axis lying in the plane of windows. Various potentials from 0 to 20 V were applied across a cell. The spectrum of Chl *a* in LC is shifted towards longer wavelength with respect to the spectrum in ethyl ether. This shift is about 10 nm and is practically independent of the voltage applied.

Fig. 1. shows the polarized components of absorptions A_{\parallel} and A_{\perp} . In all measurements polarizers axes in measuring and reference beams were parallel. A_{\parallel} was obtained at horizontal orientation of LC axis, whereas A_{\perp} by the change in position of both measuring and reference cells. The shapes A_{\parallel} and A_{\perp} components of absorption are different and are changing with the electric potential applied to

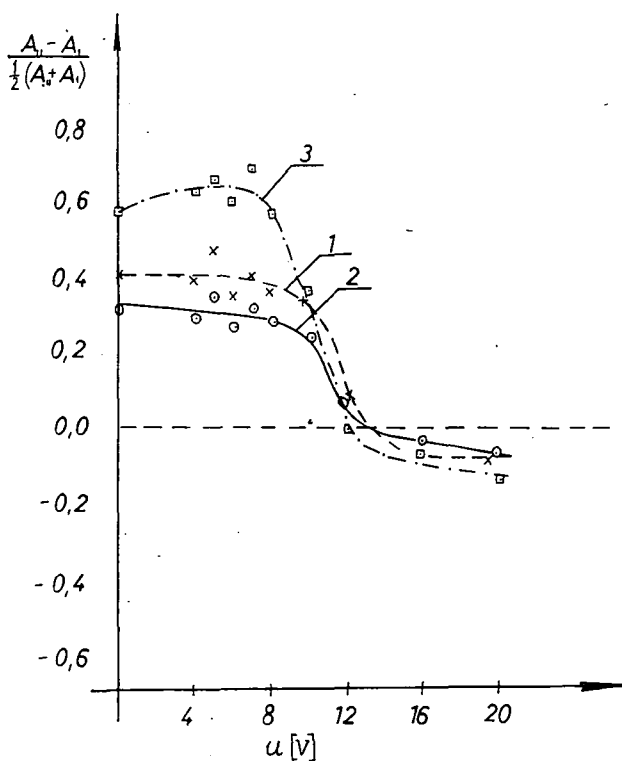


Fig. 2. Dichroism of Chl *a* in LC vs. voltage for various absorption maxima: 1 — 420 nm; 2 — 347 nm 3 — 671 nm

the cells. Fig. 1 presents three types of effects; at 0 V Chl *a* array is caused by electrode rubbing; at 5 V Chl is oriented by an electric field in maximum degree, whereas at 20 V the effect of the so-called "dynamic scattering" [4] appears because some ionic currents are formed between electrodes. In this case anisotropy of absorption is negative.

Fig. 2 shows a linear dichroism of absorption as a function of electric potential for various maxima of absorption spectrum. At low potential the highest anisotropy is exhibited by the red-band, the lowest band the main Soret band. This suggests that at low potential, the red-band transition moment forms a low angle with the orientation direction of LC. At low voltage, the dichroism of absorption is positive. The increase in voltage causes a change in the regular LC and Chl *a* arrangements.

The attenuation of light by scattering on LC is compensated by a reference cell but the light beam is in some degree depolarized and the paths of light may be different in both positions of the sample. Though these secondary effects diminish

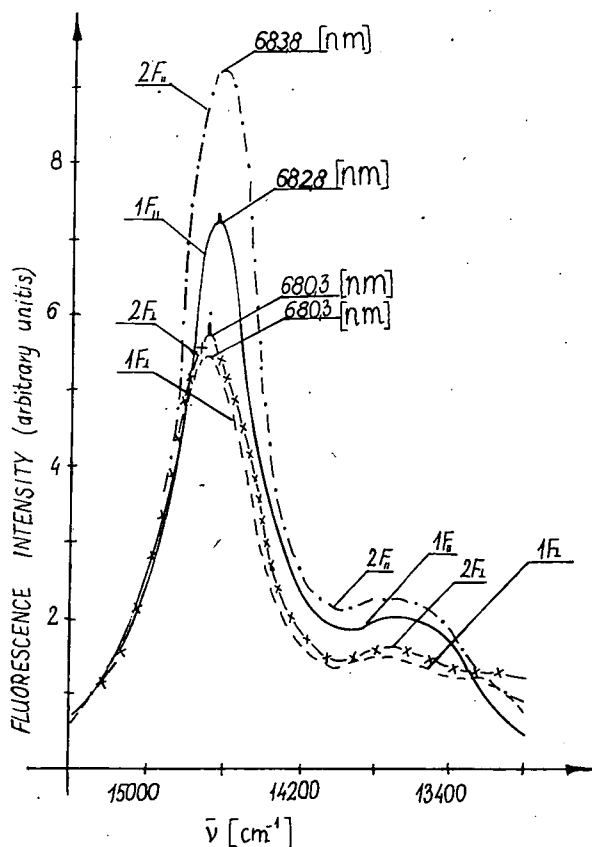


Fig. 3. Spectra of polarized components of fluorescence excited with natural light 1 — 0 V; 2 — 4 V
 $\lambda_{exc} = 437 \text{ nm}$

the dichroism, the change in sign of dichroism as well as the fluorescence data, suggest that, in this case, almost a perpendicular orientation of Chl *a* molecules is reached related to that observed at low potential. Polarized components of fluorescence spectra F_{\parallel} and F_{\perp} (Fig. 3) were done in two perpendicular positions of a sample. From the spontaneous polarization of fluorescence, obtained by excitation with natural light, the degree of Chl *a* orientation was calculated. It was highest at 4 V — equal to about 20 per cent. The lifetime of fluorescence, in both positions of the sample, was equal to 5.0 ± 0.2 ns. Obtained from the absorption the spectro-oscillator strength of Chl *a* in LC is similar to that of Chl *a* in ether ($f_{LC} = 0.24$, $f_{eth} = 0.23$ [5]).

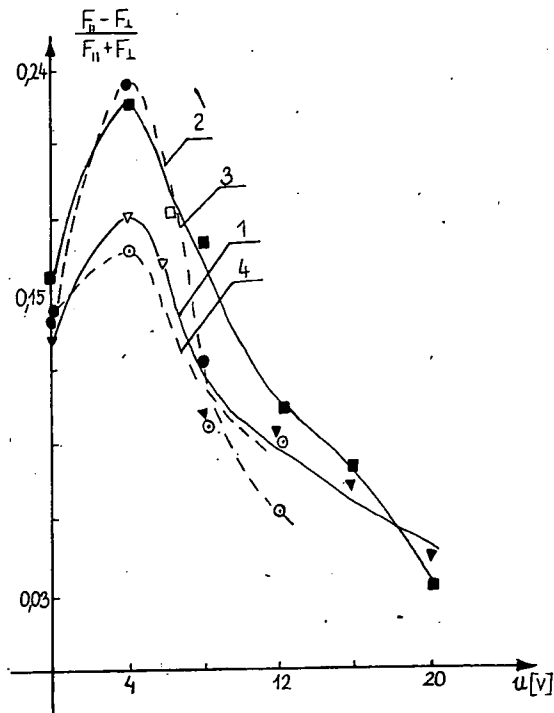


Fig. 4. The dependence of fluorescence polarization degree on voltage applied.

- 1;2 — at 683 nm (main band),
3;4 — at 735 nm (satellite band),
1;3 — excitation with polarized light,
2;4 — excitation with natural light

Fig. 4 shows the change in degree of fluorescence polarization *vs.* electric potential applied to the main fluorescence band and fluorescence shoulder. In all cases, the maximum of the fluorescence anisotropy occurs at 4 V. The position and half-widths of the maxima occurring in parallel (F_{\parallel}) and perpendicular (F_{\perp}) components are different and are changing with the voltage. All F_{\parallel} components are shifted towards longer wavelengths; the largest shift is observed at 4 V (Table I). The positions of

Table I
Spectral parameters of emission maxima Chl a in LC

Voltage (V)	excitation with natural light				excitation with polarized light			
	position of maximum λ (nm)		half-width δ (cm ⁻¹)		λ		δ	
	F_{\parallel}	F_{\perp}	F_{\parallel}	F_{\perp}	F_{\parallel}	F_{\perp}	F_{\parallel}	F_{\perp}
0	682.8	680.3	569.2	607.7	683.2	681.7	569.7	569.2
4	683.8	680.3	561.5	638.5	684.2	681.7	538.5	576.9
6	—	—	—	—	684.2	681.7	546.1	576.9
8	682.1	680.3	584.6	630.8	683.4	682.5	561.5	576.9
12	682.5	680.3	592.3	630.8	683.4	681.7	561.5	584.6
16	—	—	—	—	683.2	681.7	596.2	584.6
20	—	—	—	—	683.2	681.7	584.6	584.6

the F_{\perp} maximum do not vary with the potential applied; this means that it is independent of the degree of Chl orientation. The changes in fluorescence spectra as a result of Chl orientation, are larger than those in absorption. It seems, therefore that as a result of orientation Chl in excited state is perturbed stronger than Chl in normal state. Two possible sources of this perturbation were discussed:

1) the influence of the Chl interaction with solvent and 2) increase in interaction between pigment molecules as a result of Chl regular orientation.

In the first case in LC two types of chlorophylls were supposed to appear: to the first group belong some molecules attached to LC interacting strongly with LC and subjected to reorientation by an electric field together with LC molecules. The second type of molecules is weakly interacting with solvent and is insensitive to the voltage applied. The emission spectrum of the first type of molecules is strongly perturbed. It follows from comparing our results to those given by SEELY and JENSEN [6] that the spectral shifts observed as well as the changes in shape of spectra, are to be compared to those due to interaction with various isotropic solvents.

NORDEN and DAVIDSSON [7] had measured the linear dichroism of porphyrin in various anisotropic media and found that the matrix can perturb the porphyrin electronic spectra by simulating some vibronic transition and attenuating others. It is possible that, as a result of a strong interaction between the pigment excited and the LC molecule attached for long to it, the vibronic transition, polarized parallel to the long LC axis, is enhanced whereas the perpendicular one decreases. In consequence, the half-width of the band decreases and the band is shifted. It is suggested by the different spontaneous fluorescence polarizations of the main fluorescence band and of the fluorescence shoulder that more than one type of emitting centres appear.

Taking into account a second possibility, in order to establish whether the exciton model can be responsible for the effect observed, we calculate the distances between the interacting molecules on the basis of HOCHSTRASSER and KASHA's [8] formula. It was supposed that an observed spectral shift appeared as a result of the pigment-pigment interaction. Red shift can only appear if angle α between the direction of

the interacting transition moments and the line connecting the molecular centres is ranging from 0° to 55° .

Taking $\alpha=55^\circ$ the distance typical of the resonance interaction for large Chl aggregates, as well as for dimers, way obtained for example $R=50 \text{ \AA}$ was obtained from an experimental shift in the fluorescence spectra observed as a result of the increase in degree of Chl orientation. The results reported lead to the following conclusions:

1. Chlorophyll molecules in LC at low electric fields are oriented to a high degree. At higher voltages, the orientation of the pigment molecules is not same as at low and zero potentials.
2. The red band transition moment is oriented almost parallel to the direction of LC orientation.
3. The observation of pigment absorption and emission anisotropy provides some information about the reorientation of LC molecules.
4. At this stage of our work it is not possible to distinguish univocally between two mechanisms which could be responsible for the effects observed. It seems that interaction between solvent and pigment molecules exceeds interaction between chlorophyll molecules even at a high 10^{-3} M chlorophyll concentration.

References

- [1] Goedheer, J. C.: in "The Chlorophylls" L. Vernon Ed., Academic Press New York 1966.
- [2] Gale, R., R. D. Peacock, B. Saamori: Chem. Phys. Letters 37, 430 (1976).
- [3] Breton, J., E. Roux, J. Whitmarsh: Biochem. Biophys. Res. Comm. 64, 1274 (1975).
- [4] Sussman, A.: IEEE Transactions, PHPS 24 (1972).
- [5] Song, A., T. A. Moore, M. Sing: Excited States of Some Plant Pigments, in Chemistry of Plant Pigments Academic Press, New York 1972.
- [6] Seely, G. R., R. G. Jensen: Spectrochimica Acta 21, 1835 (1965).
- [7] Norden, B., A. Dawidson: Chem. Phys. Letters 37, 433 (1976).
- [8] Hochstrasser, R. M., M. Kasha: Photochem. Photobiol 3, 317 (1964).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРОФИЛЛА-а В ЖИДКОМ КРИСТАЛЕ

Д. Фрацковяк, Д. Бауман, Х. Маниковски и Т. Мартински

Хлорофилл-а, растворенный в жидком кристалле при низком значении электрического поля в высокой степени находится в ориентированном состоянии. Наблюдаемые спектральные изменения спектров поглощения и анизотропии люминесценции объясняются взаимодействием между растворителем и хлорофиллом-а, и пигментами. Установили, что значение взаимодействия растворитель-пигмент до $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ концентрации хлорофила-а превышает значение взаимодействия пигмент-пигмент.

ON DETERMINATION OF NON-RADIATIVE EXCITATION ENERGY TRANSFER PARAMETERS IN THREE-COMPONENT SOLUTIONS*

By

J. KUŚBA

Institute of Physics, Technical University, Gdansk, Poland

The results of two methods of determination of non-radiative excitation energy transfer parameters in three-component solutions are presented. The first method is based on the theory of BOJARSKI and DOMSTA and the other on the conception given by KETSKEMÉTY and SHIBISTYI. The results obtained are discussed below.

Introduction

As it has been shown in ref. [1—3], the shape of the fluorescence spectrum of a three-component solution can be theoretically described by taking into account the radiative and non-radiative excitation energy transfer between each particular component. In contradistinction to the radiative transfer, the quantitative determination of the role of the non-radiative transfer in three-component solutions is connected with some difficulties, namely with the necessity of introducing six additional parameters whose values be determined experimentally. The first three parameters — K_1 , K_2 and K_3 denote the photoluminescence yield of each component in the solution, the other ones — K_{12} , K_{13} and K_{23} are the yields of non-radiative excitation energy transfer between these components. So far, two basic methods have been available [1—3] for computing parameters K . The aim of the present paper is to analyse the usefulness of these methods under experimental conditions.

Method I

Starting from the same considerations as in [4], we can show that in case of a three-component solution, for which the overlapping of the donors' absorption spectra and the acceptors' emission spectra do not occur, the following expressions

* This work was partially supported by the Polish Academy of Sciences within the project MR. I-9.4.5.

are true:

$$K_i = \eta_{0i} \frac{1 - f(\Gamma_i)}{1 - \alpha_{0ii} \frac{\gamma_{ii}}{\Gamma_i} f(\Gamma_i)}, \quad (1)$$

$$K_{ik} = \frac{\alpha_{0ik} \frac{\gamma_{ik}}{\Gamma_i} f(\Gamma_i)}{1 - \alpha_{0ii} \frac{\gamma_{ii}}{\Gamma_i} f(\Gamma_i)}, \quad (2)$$

where

$$\gamma_{ik} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{C_k}{C_{0ik}} \quad \text{and} \quad \Gamma_i = \sum_{k=1}^{k=3} \gamma_{ik}.$$

η_{0i} and C_i denote here the absolute photoluminescence yields, as well as the concentrations of each particular component, and C_{0ik} is the critical concentration for non-radiative energy transfer from the i -th to k -th component. According to Förster [5];

$$C_{0ik} = 5.18 \cdot 10^{-10} \frac{n^2}{\sqrt{\eta_{0i}}} \left[\int_0^\infty f_i(\lambda) \varepsilon_k(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{M}{l} \right], \quad (3)$$

where n is the refractive index of the solution, $f_i(\lambda)$ the true fluorescence quantum spectrum of the i -th component normalized to unity, $\varepsilon_k(\lambda)$ is the decimal molar absorption coefficient of the k -th component, and λ is the wavelength of light. Function $f(\Gamma)$ is determined by the equation:

$$f(\Gamma) = 2\Gamma \int_0^\infty e^{-x^2 - 2\Gamma x} dx.$$

Parameters α_{0ik} appear in expressions (1) and (2) as a result of the assumption that a part of the acts of non-radiative energy transfer does not lead to reaching an electronic excited state by the acceptor. Under these conditions, the given α_{0ik} means the probability that during the non-radiative energy transfer from the i -th to the k -th component quenching may not occur or, in other words, that the given act of transfer will be active. According to [6] we can thus put down*:

$$\alpha_{0ik} = \frac{\int_0^\infty f_i(\lambda) \varepsilon_k(\lambda) \eta_k^*(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty f_i(\lambda) \varepsilon_k(\lambda) \lambda^4 d\lambda}, \quad (4)$$

$\eta_k^*(\lambda)$ denotes here ratio of the absolute quantum yield of the k -th component to its maximum value.

* A more detailed discussion of the meaning of α_{0ik} was given in [3].

Method II

In papers [1] and [3] it has been shown that under appropriate geometrical conditions the shape of the directly measured fluorescence spectrum $B(\lambda, \lambda')$ of the three-component solutions can be described by the following expression:

$$B(\lambda, \lambda') = C(\lambda, \lambda') \left\{ \frac{1}{1 - \kappa_{11}} \eta'_1(\lambda) f_1(\lambda') + \left[\frac{1}{1 - \kappa_{22}} \eta'_2(\lambda) + \kappa_{12}(1 + \kappa_{22}) \eta'_1(\lambda) \right] f_2(\lambda') + \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{1 - \kappa_{33}} \eta'_3(\lambda) + \kappa_{23}(1 + \kappa_{22} + \kappa_{33}) \eta'_2(\lambda) + (\kappa_{13} + \kappa_{13} + \kappa_{33} + \kappa_{12} \kappa_{23} + \kappa_{11} \kappa_{13}) \eta'_1(\lambda) \right] f_3(\lambda') \right\}, \quad (5)$$

where λ and λ' denote the wavelengths of the excited light and the luminescence observed, $C(\lambda, \lambda')$ is a certain expression depending on the absorption and geometric relations in the sample, quantities $\eta'_i(\lambda)$ are effective quantum yields of each component, and parameters κ_{ik} describe the radiative excitation-energy transfer between those components. $\eta'_i(\lambda)$ as well as κ_{ik} depend in a certain way [1] on parameters K . In paper [1] KETSKEMÉTY and SHIBISTYI suggested a method of computing the parameters based on the total agreement of expression (5) with the experimental results. Choosing three wavelengths of observation λ'_1, λ'_2 and λ'_3 respectively, and putting the values of experimental results at these points into Eq. (5), we can obtain three mutually independent equations for value K . The remaining three equations for calculating all the six parameters K are the connections obtained by the above-mentioned authors from the considerations referring only to the non-radiative excitation-energy transfer in solution:

$$\frac{1}{\eta_{01}} K_1 + K_{12} + K_{13} = 1, \\ \frac{1}{\eta_{02}} K_2 + K_{23} = 1, \quad (7) \\ K_3 = \eta_{03}.$$

Two of the obtained equations are equations with one unknown and we can easily compute from them parameters K_1 and K_3 . In paper [1], however, no way for solving the system of the remaining equations is given.

In the present work we have applied the least squares method to nonlinear functions in order to achieve the aim. The agreement between the observed and calculated spectra is given by a function:

$$\Phi \equiv f_2^2 + f_3^2,$$

where $f_k = B(\lambda, \lambda'_k)_{obs} - B(\lambda, \lambda'_k)_{calc}$. Values λ'_2 and λ'_3 correspond to the second and third luminescence maxima. The essence of the applied method lies in finding values K_{12}, K_{13}, K_2 and K_{23} for which function Φ reaches a minimum. In the case discussed it is sufficient to find only two of the four parameters given here (e.g. K_{12} and K_2) because the others can easily be calculated from the system of equations

(7). In order to find the position of the minimum of function Φ , after a slight modification, we applied the method of numerical iteration described by STONE [7] in which (after introducing denotations $x=K_{12}$ and $y=K_2$) the iteration step in the $(m+1)$ -th convergence cycle is:

$$x_{m+1} = x_m - P \frac{\frac{\partial f_2}{\partial x} f_2 + \frac{\partial f_3}{\partial x} f_3}{\left(\frac{\partial f_2}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial x}\right)^2} \quad y_{m+1} = y_m - P \frac{\frac{\partial f_2}{\partial y} f_2 + \frac{\partial f_3}{\partial y} f_3}{\left(\frac{\partial f_2}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial y}\right)^2},$$

where P determines the length of step along the scaled gradient. Usually each iteration was commenced with $p=1$ and if the step was divergent, p was being halved progressively until convergence was obtained.

Results and discussion

The effectiveness of the first of the described methods of finding parameters K was investigated earlier [3] on two systems of three-component solutions. The first system was 7-diethylamino-4-methylcoumarin (DMC), 3,6-diamino-10-methyl-acridinium chloride-hydrochloride (DMA) and rhodamine 6G (R6G), and the second system (II) DMC, R6G and cresyl violet (CV). In both cases ethyl alcohol with a 6 per cent acetic acid was the solvent. In system I the concentration of DMC and R6G was $C_1=C_3=5 \cdot 10^{-4}$ M/l and concentration C_2 of DMA was changing from 10^{-5} to 10^{-2} M/l. Similarly, in system II the concentration of MDC and CV was constant, $C_1=C_3=5 \cdot 10^{-4}$ M/l and concentration C_2 of R6G was changing from 10^{-5} to $2 \cdot 10^{-3}$ M/l.

In Figs. 1 and 2 are presented the values of parameters, K for these systems were computed based on Eqs. (1) and (2) *vs.* concentration of the second component. In case of system I, it turned out that the processes of non-active transfer had a

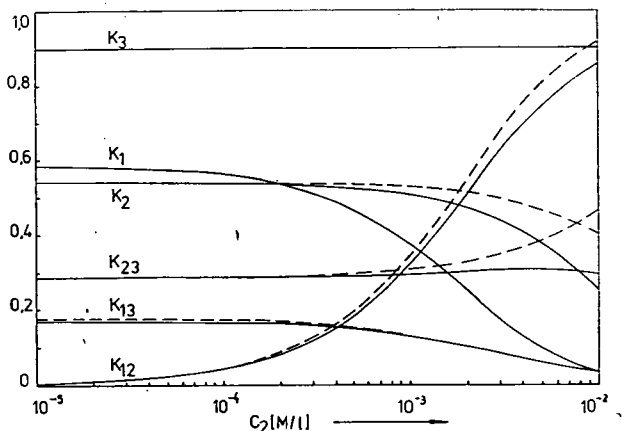


Fig. 1. Values of parameters K for system I computed from Eqs. (1) and (2) *vs.* concentration of DMA

strong influence on values K . This fact is illustrated in Fig. 1 by dashed lines which denote the values of Eqs. (1) and (2), obtained at the assumption that all the values α_{0ik} are equal to unity. In case of system II, the influence of non-active transfer on values K was so small that it could be neglected. The computations of the photoluminescence spectral shapes of the above mentioned solutions — carried out on the basis of the of parameters K found in this way — have shown good agreement (within the limit of several per cent) with experimental results.

In Fig. 3, the results of the successive approximations of values K_{12} and K_2 are presented on the basis of method II. It is done on one of the solutions of system II, with the concentration of the second component $C_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ M/l. Moreover the successive values of function Φ are also placed in the same scheme. The computations

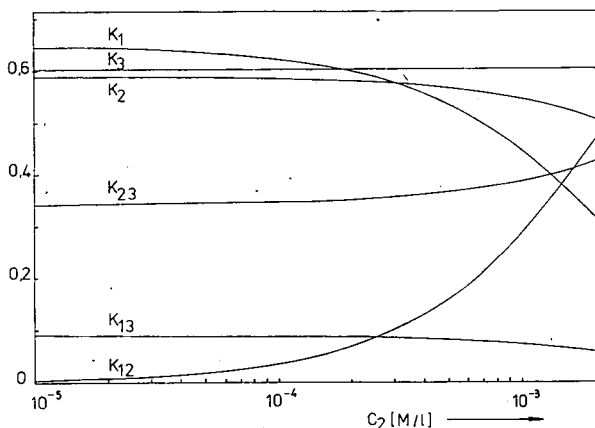


Fig. 2. Values of parameters K for system II computed from Eqs. (1) and (2) vs. concentration of R6G

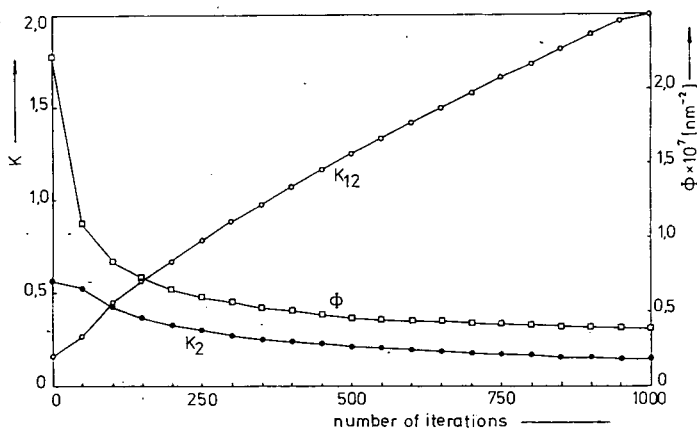


Fig. 3. Results of parameters K_{12} and K_2 computed by method II for a solution of system II

have started from values K_{12} and K_2 , obtained from Eqs. (1) and (2). It can be seen from the Figure that, with the progressing computations, values K_{12} and K_2 go successively farther and farther away from the initial values, and K_{12} becomes even larger than unity. It can be proved that above the 250-th iteration the value of Φ corresponds in each particular maximum of the spectrum to a more than 4 per cent of the measured spectrum with the computed spectrum. At the same time, even a rough estimation allows to state that, because of a great number measured quantities, the value of the experimental error of finding f_2 and f_3 is bigger than 5 per cent. Thus we should consider that each value of K_{12} and K_2 obtained after the 250-th iteration, satisfies Eq. (5) in a satisfactory way. As seen in Fig. 3, it leads to a great divergence in the process of finding parameters K . Similar results were achieved applying method II to the other solutions of system I, as well as of system II. Apart from large C_2 concentrations in system I, we could not achieve a better than 25 per cent agreement of the measured spectrum with the computer spectrum in each particular maximum. It must have been connected with the presence of a strong non-active transfer which had not been taken into account in the system of Eq. (7).

As it can be seen in case of investigating two series of three-component solutions, applying method II to find the parameters of non-radiative excitation energy transfer has not given any satisfactory results. For that very reason, we should well appreciate the good results of applying method I.

* * *

The autor wishes to thank Dr. C. BOJARSKI and Prof. I. KETSKEMÉTY for the very helpful discussions.

References

- [1] Ketskeméty, I., A. N. Shibistyi: Zh. Prikl. Spektroskopii **18**, 843 (1973).
- [2] Shibistyi, A. N., I. Ketskeméty, L. Kozma, E. Hunn: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. **37**, 763 (1973).
- [3] Ketskeméty, I., J. Kusba: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 239 (1974).
- [4] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung. **30**, 145 (1971).
- [5] Förster, Th.: Ann. Physik (Leipzig) **2**, 55 (1948).
- [6] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. **17a**, 666 (1962).
- [7] Stone, H.: J. Opt. Soc. Amer. **52**, 998 (1962).

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Й. Кушба

Сравнены результаты двух методов определения параметров безызлучательного переноса энергии возбуждения в трехкомпонентных растворах. Первый метод основан на теории Боярского и Домсты, а второй на концепции Кечкемети и Шибистого. Приводится обсуждение полученных результатов.

FLUORESCENCE OF THE TETRACYCLINE-CALCIUM-SODIUM BARBITAL COMPLEX

By

J. GRZYWACZ, J. WIDUCHOWSKA

Molecular Spectroscopy Group, Institute of Physics
Gdańsk University, Gdańsk, Poland

and

A. REGOSZ

Department of Pharmaceutical Chemistry, Institute of Technology
and Drug Analysis Medical Academy, Gdansk, Poland

The fluorescence of the complex of tetracycline with calcium ions (Ca^{2+}) and sodium diethylbarbiturate (sodium barbital), extracted into ethyl acetate, is studied in the concentration range from 10^{-5} to $1.3 \cdot 10^{-4}$ mole/l. The intensity of fluorescence is found to decrease in time *i.e.* as the sample ages. However, the spectrum emitted is independent of time and independent of the exciting wavelength and tetracycline concentration.

Introduction

Tetracycline (TC) easily forms complexes with the cations of numerous bi-valent and tri-valent metals. Moreover, it forms mixed complexes with 5,5-disubstituted derivatives of barbituric acid, and calcium ions (Fig. 1, complex II) [1]. Under well-defined conditions of pH 8.9, complex II can be extracted quantitatively with ease when applying certain organic solvents *e.g.* ethyl acetate. On excitation with the Hg line at 365 nm, the extracts exhibit a strong luminescence.

The investigation of its luminescent properties is not only a topic of interest in itself, but it is highly useful from the therapeutical point of view, as well.

Experimental

When measuring emission spectra, we used a setup consisting of two Zeiss SPM-1 monochromators, an RCA 5819 photomultiplier with a sensitivity maximum at 490 nm, a high voltage supply, and a Zeiss galvanometer.

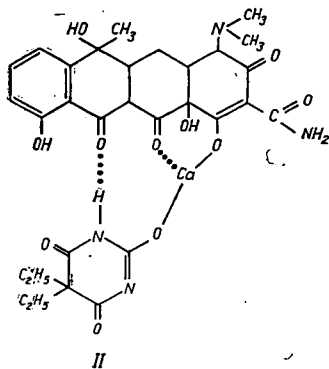


Fig. 1. The structure of the complex of tetracycline with calcium ions and sodium barbital (II)

Fluorescence was excited with the 356 and 405 nm lines of an HBO—50 mercury lamp filtered through a monochromator, at an angle of 45° to the direction of observation. For the measurements, a quartz cuvette of 1 mm thickness was used. The emission spectra were corrected for the spectral sensitivity of the photomultiplier and the dispersion of the monochromator prism. With regard to the weak overlap of the absorption and emission spectra, no corrections for reabsorption were introduced.

Results and discussion

In the present measurements, we applied throughout 0.5 mole/l of barbital in order to obtain unequivocal results [2]. Under the above-stated conditions, we measured the stability in time of the complex at various concentrations of TC. Fig. 2 shows the time-variations in fluorescence of the complex, measured at the maximum of emission at two distinct TC concentrations. The intensities decrease markedly with time, at first rather steeply during several hours, and then at a slower rate and linearly. The experimental conditions were chosen so as to have an initial intensity of fluorescence almost equal to a different TC concentration (this was achieved by adjusting the monochromator slits). This enabled us to compare the rate of the decrease in intensity in case of the various concentrations of TC. At a lower TC concentration, the rate of decrease in fluorescence was thus found to be higher. It is to be stated samples were irradiated at $\lambda = 365$ nm at the moment of measurement only.

We carried out measurements to verify whether the emission recorded at various time-intervals originates in the same luminescent objects. Fig. 3 shows emission spectra, recorded immediately subsequent to the preparation of the solutions and 48 hrs later. The spectra coincide completely.

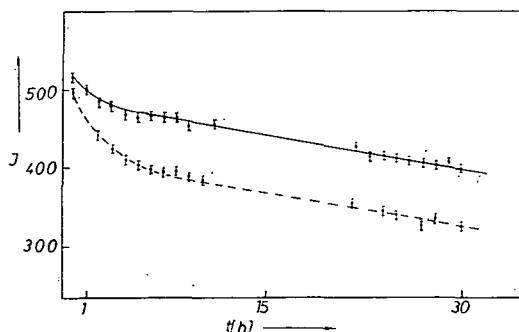


Fig. 2. The fluorescence intensity of tetracycline complex II vs. time
Curve — for TC concentration $c = 10^{-4}$ M/l;
curve - - - for $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M/l

From the preceding results we are drawing the conclusion that, in spite of the slow decomposition of the complex in time, the fluorescence, observed for every moment of time and for each TC concentration, originates in the same species and the decomposition product is non-fluorescent.

Moreover we studied the influence of irradiation on the stability of the luminescent tetracycline complex. The curve of Fig. 4. shows the changes in intensity of fluorescence for a TC concentration of $2 \cdot 10^{-5}$ mole/l, obtained at continuous irradiation with the intense light of a Hg lamp at the exciting wavelength $\lambda = 365$ nm. In this case the decrease in fluorescence is considerable. The intensity of fluorescence decreases to 50 per cent of its initial value after no longer than 1 h of irradiation.

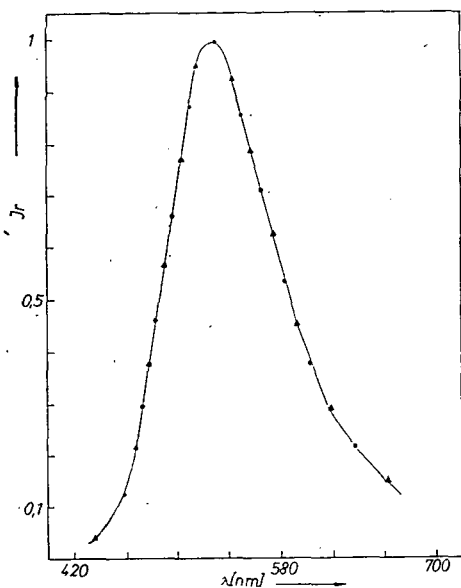


Fig. 3. The emission spectrum of tetracycline complex II recorded at various time intervals (● — immediately and ▲ — after 48 hrs)

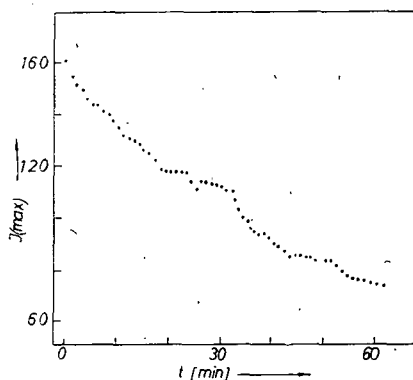


Fig. 4. Decrease in time of the fluorescence intensity of complex II in case of continuous irradiation

Additionally, we measured the spectral distributions of complex II, excited with various wavelengths in the region of the long-wave absorption band of the complex. The emission spectra excited with wavelengths 365 nm and 405 nm should be identical with those given in Fig. 3.

Conclusions

From the present results, we draw the following conclusions:

1. The complex of tetracycline, diethyl-barbituric acid, and calcium ions in ethyl acetate is unstable; though its decomposition in time proceeds relatively slowly. Excitation of the complex by irradiating it with light enhances the decomposition rate strongly.
2. The emission spectra are independent of the aging time of the sample, and of the exciting wavelength, proving that, irrespective of the above-stated variables, the fluorescence always originates in the same structurally identical species. Moreover, the decomposition products are non-fluorescent.

References

- [1] *Kohn, K. W.*: Anal. Chem. **33**, 862, (1961).
- [2] *Regosz, A.*: Dissertation, Medical Academy, Gdansk (1975).

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСА ТЕТРАЦИКЛИНА

Е. Гживач, Я. Видуховска и А. Регosz

Исследовалась флуоресценция комплекса тетрациклина с барбиталом и кальцием в этилацетате. Установлено, что комплекс тетрациклина является непрочным, а продукты его распада — нефлуоресцирующими. Облучение образцов ультрафиолетовым светом ускоряет распад комплекса.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА НА ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА РОДАМИНА 6Ж ПРИ ЛАМПОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. Н. РУБИНОВ,* И. КЕЧКЕМЕТИ, М. М. АСИМОВ*
и Л. КОЗМА

*Институт экспериментальной физики Университета
им. А. Йозефа, г. Сегед*

В работе используется лазерный метод для изучения влияния циклооктатетраена на генерацию раствора родамина 6Ж. Показано, что улучшение генерационной способности с добавкой в этаноле циклооктатетраена связано с уменьшением скорости интерконверсии в молекулах родамина.

Накопление молекул на метастабильном триплетном уровне существенно ухудшает генерационные характеристики лазеров на растворах органических красителей. Поэтому большой интерес представляет поиск эффективных тушителей триплетного состояния молекул красителей. В связи с этим, особое значение имеет вопрос о механизме действия тушителей, способствующих улучшению генерационных параметров ОКГ на красителях.

Известным тушителем триплетного состояния ряда ксантеновых и кумариновых красителей является молекулярный кислород, всегда присутствующий в жидких растворах в растворенном виде. Многочисленные исследования [1—3] показали, что кислород действительно улучшает выходные параметры лазера на основе этих красителей.

В последнее время был найден ряд химических добавок [4, 5], позволивших существенно увеличить как выходную энергию, так и длительность генерации растворов красителей при ламповом возбуждении. Наиболее эффективной из них оказался циклооктатетраен (C_8H_8), влияние которого на характеристики генерации родамина 6Ж подробно изучено в работе [4]. В этой же работе был предложен механизм действия C_8H_8 как тушителя, который предполагает перенос энергии от триплетной молекулы красителя (\mathcal{D}_T) к тушителю (\mathcal{A}_0) в процессе столкновения



Приведенный процесс классифицируется как механизм прямого тушения [5].

Заметим, что тушение метастабильного уровня красителя циклооктатетраеном наблюдалось лишь по измерению лазерных характеристик раствора, прямые же доказательства существования этого процесса отсутствовали. Од-

* Институт физики АН БССР, г. Минск, СССР

нозначный ответ на вопрос можно было бы получить при измерении времени жизни триплетного состояния красителя с тушителем и без него. Отсутствие таких сведений в литературе связано с чрезвычайно большими трудностями проведения подобного рода измерений для высокоэффективных лазерных красителей.

В настоящей работе с помощью лазера на красителе измерено время жизни метастабильного уровня τ_T родамина 6Ж в этаноле с добавкой и без добавки циклооктатетраена. Показано, что вопреки существующим представлениям присутствие циклооктатетраена не только не сокращает, но напротив, даже увеличивает время жизни τ_T этого красителя. Наблюдаемое улучшение генерационных свойств раствора связывается с уменьшением скорости интерконверсии в молекуле родамина при окружении ее оболочкой из молекул циклооктатетраена.

Время жизни метастабильного уровня красителей находят на основе исследования скорости изменения его населенности во времени. Обычно измеряют кинетику затухания фосфоресценции или триплет-триплетного поглощения в период после прекращения возбуждения. Такой метод, однако, требует применения коротких (существенно меньше τ_T) импульсов накачки. В случае родамина 6Ж использование коротких импульсов не позволяет накопить значительного числа частиц на триплетном уровне, что снижает точность измерений. В данной работе исследовалась кинетика населенности метастабильного уровня n_2 при возбуждении раствора длительным световым импульсом, имеющим протяженный плоский участок. Из кинетических уравнений для населенностей энергетических уровней [6] следует, что в пределах плоского участка импульсов накопления частиц в триплетном состоянии происходит по закону:

$$\ln \left[\frac{\Delta n_2^{np}}{\Delta n_2^{np} - \Delta n_2(t)} \right] = \frac{t - t_0}{\tau_T}, \quad (2)$$

где Δn_2 — прирост населенности триплетного состояния за промежуток времени $t - t_0$, Δn_2^{np} — предельный прирост населенности, соответствующий асимптоте зависимости Δn_2^{np} при $t \rightarrow \infty$.

Величина Δn_2^{np} связана с параметрами вещества и накачки соотношением:

$$\Delta n_2^{np} = (n_3 p_{32} \tau_T - n_2^0), \quad (3)$$

где n_3 — населенность возбужденного синглетного уровня, n_2^0 — населенность триплетного уровня в момент времени t_0 , p_{32} — вероятность интерконверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное.

Измерив зависимость $\Delta n_2(t)$ и определив ее асимптоту Δn_2^{np} , легко с помощью (2) найти величину τ_T . Кроме того, зная Δn_2^{np} и τ_T для раствора в присутствии тушителя и без него, можно определить отношение вероятностей $P_{32}^{туш}/P_{32}$, пользуясь вытекающим из (3) соотношением:

$$\frac{P_{32}^{туш}}{P_{32}} = \frac{(\Delta n_2^{np})_{туш} \cdot \tau_T}{\Delta n_2^{np} \tau_T^{туш}}. \quad (4)$$

Таким образом, формулы (2) — (4) позволяют исследовать влияние тушителя как на время жизни триплетного уровня τ_T , так и на вероятность интерконверсии p_{32} .

С этой целью были проведены измерения временного хода коэффициента усиления по методике, описанной в работе [7]. Концентрация исследуемого раствора родамина 6Ж составляла $1,1 \cdot 10^{-4}$ М, а концентрация добавки $C_8H_8 \sim 10^{-3}$ М.

Изменение населенности n_2 во времени находилось из экспериментально измеренного коэффициента усиления; который в момент времени t на частоте ν может быть записан в виде

$$k(\nu, t) = [\sigma_{31}(\nu) - \sigma_{35}(\nu)] n_3(t) - \sigma_{13}(\nu) n_1(t) - k_{nom}^0 - \sigma_T(\nu) n_2(t), \quad (5)$$

где $\sigma_{13}(\nu)$, $\sigma_{35}(\nu)$ и $\sigma_T(\nu)$ — сечения поглощения, соответственно, с основного синглетного возбужденного и триплетного уровней энергии, $\sigma_{31}(\nu)$ — сечение вынужденного испускания, n_2 и n_3 — населенности триплетного и синглетного возбужденного состояний и k_{nom}^0 — потери, не зависящие от накачки.

Разность коэффициентов усиления, измеренных для двух последовательных моментов времени t_0 и t равна

$$\Delta k(t) = [\sigma_{31}(\nu) - \sigma_{35}(\nu)] [n_3(t) - n_3(t_0)] + \sigma_T(\nu) \Delta n_2(t). \quad (6)$$

Из уравнения (5) видно, что при условии

$$n_3(t) = n_3(t_0) \quad (7)$$

изменение коэффициента усиления во времени характеризует изменение населенности метастабильного уровня

$$\Delta k(t) = \sigma_T(\nu) \Delta n_2(t). \quad (8)$$

Таким образом, экспериментальные измерения сводятся к определению зависимости Δk от t . Значение $\Delta k_{np} = \sigma_T \Delta n_2^{np}$ находится как асимптота этой зависимости. Следует отметить, что для выполнения условия (7) импульс возбуждения был сформирован таким образом, что имел крутизну фронта 10 мксек и плоскую вершину протяженностью 25 мксек. Все измерения проводились в пределах этого плоского участка (кривая 3 на рис. 1 характеризует форму импульса накачки).

На рис. 1 приведен временной ход коэффициента усиления чистого раствора родамина 6Ж (кривая 1) и с добавкой циклооктатетраена (кривая 2). Наблюдаемый спад коэффициента усиления свидетельствует о росте наведенных триплет-триплетных потерь.

Изменение населенности триплетного состояния во времени характеризуют кривые на рис. 2. Как видно, в обоих случаях населенности метастабильного уровня стремятся к некоторым предельным значениям.

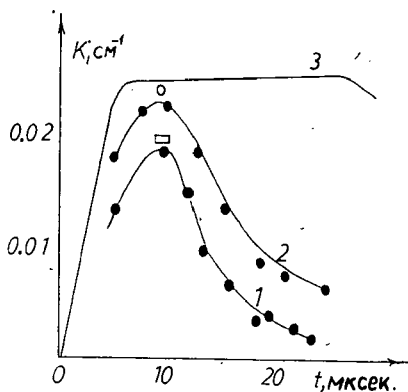


Рис. 1. Временной ход коэффициента усиления раствора родамина 6Ж в чистом этаноле — кривая 1, с добавкой циклооктатетраена — кривая 2, и интенсивности возбуждения — кривая 3; □ — расчетное значение коэффициента усиления в максимуме в чистом растворе: ○ — в растворе с добавкой C_8H_8

Используя уравнения (2) и (8), а также полученные значения $\Delta k(t)$ и Δk^{np} легко определить время жизни триплетного состояния из зависимости $\ln \left[\frac{\Delta k^{np}}{\Delta k^{np} - \Delta k(t)} \right]$ от $(t - t_0)$ по ее угловому коэффициенту (рис. 3). Для чистого раствора родамина 6Ж в этаноле величина τ с оценкой среднеквадратичного

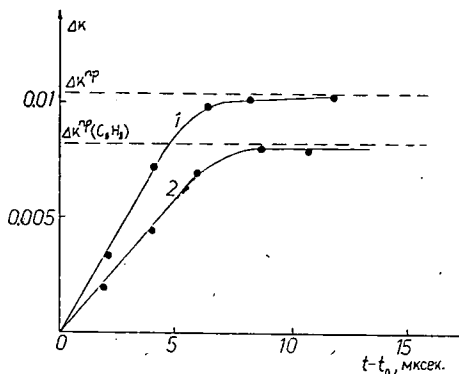


Рис. 2. Изменение коэффициента Т-Т поглощения во времени и в пределах плоского участка импульса накачки. Кривая 1 — в чистом растворе родамина 6Ж, кривая 2 — в растворе с добавкой C_8H_8 .

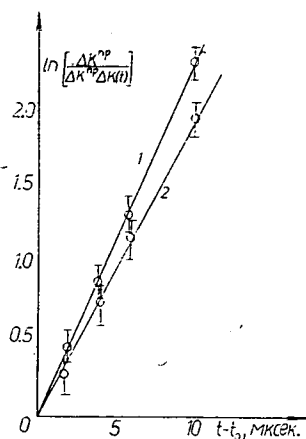


Рис. 3. Зависимость $\ln \left[\frac{\Delta k^{np}}{\Delta k^{np} - \Delta k(t)} \right]$ от $t - t_0$ для раствора родамина 6Ж без тушителя — кривая 1, и с добавкой C_8H_8 — кривая 2.

отклонения от среднего оказалась равной $4,50 \pm 0,05$ мксек; для раствора с добавкой C_8H_8 значение τ_T составило $5,34 \pm 0,05$ мксек. Как видно, добавление в раствор циклооктатетраена не только не уменьшает время жизни триплетного уровня красителя, а, наоборот, даже несколько увеличивает его.

Вместе с тем оценка отношения p_{32}^{muy}/p_{32} из формулы (4) показала, что вероятность интерконверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное в присутствии C_8H_8 уменьшается в сравнении с чистым раствором в 1,7 раза. Если принять для чистого раствора найденные в [8] значение $p_{32} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ то в присутствии C_8H_8 эта величина должна составлять $p_{32}^{muy} = 10^6 \text{ сек}^{-1}$.

Полученные результаты оказались неожиданными и противоречат общепринятому представлению о действии циклооктатетраена как тушителя, эффективно дезактивирующего триплетные молекулы красителя. Это обстоятельство потребовало более детального исследования влияния C_8H_8 на спектроскопические свойства раствора родамина 6Ж в этаноле. Известно, что время жизни метастабильного уровня красителя в жидком растворе при комнатной температуре целиком определяется скоростью тушения его присутствующим там кислородом. Следовательно, увеличение времени τ_T , наблюдаемое при добавлении в раствор циклооктатетраена, свидетельствует об экранировании молекул родамина 6Ж от кислорода молекулами C_8H_8 . Можно было предполо-

жить образование в растворе больших комплексов, или, так называемых, мицелл, в результате окружения молекулами циклооктатетраена молекулы красителя. Заметим, что в опытах при использовании C_8H_8 наибольшая эффективность генерации родамина 6Ж наблюдалась при больших концентрациях циклооктатетраена в $10 \div 100$ раз превышающих концентрацию красителя. Следовало ожидать, что если действительно имеет место образование мицелл, стабилизирующих молекулы красителя в растворе, то это обстоятельство повлияет на степень поляризации флуоресценции родамина 6Ж.

Действительно, поляризационные измерения показали, что добавка в раствор циклооктатетраена приводит к заметному увеличению степени поляризации люминесценции красителя. Так, если для чистого этанольного раствора родамин 6Ж $P \sim 2\%$, то с добавкой C_8H_8 величина P возрастает до $5,2\%$.

Таким образом, можно утверждать, что в данной трехкомпонентной среде (этанол + краситель + циклооктатетраен) имеет место мицеллообразование, которое влияет как на молекулярную вязкость, так и на эффективный объем сольватированной молекулы красителя.

Оценка молекулярного объема с сольватированной оболочкой была произведена с помощью формулы Левшина—Перена. Вычисления молекулярного объема дают следующие значения: для чистого раствора родамина 6Ж в этаноле $V = 7,6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ и для раствора с добавкой циклооктатетраена $V = 26 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$. Как видно, объем сольватированной молекулы в последнем случае увеличивается более, чем в 3,5 раза, что подтверждает справедливость предположения об образовании мицелл, стабилизирующих молекулы красителя в растворе.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что положительное влияние циклооктатетраена на свойства лазера на растворе родамина 6Ж при ламповом возбуждении связано не с дезактивацией метастабильного уровня согласно механизму (1), а с уменьшением скорости интерконверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное, из-за стабилизации молекул красителя в мицеллах. Хотя при этом время жизни триплетного уровня несколько возрастает, но уменьшение вероятности p_{32} , в целом приводит к увеличению коэффициента усиления родамина 6Ж. Так, сравнение экспериментально измеренных коэффициентов усиления в максимуме дает увеличение в 1,8 раза (рис. 1). Как видно из рисунка, такое же увеличение дает теоретический расчет коэффициента усиления для раствора родамина 6Ж в этаноле с добавкой циклооктатетраена при использовании полученных значений параметров p_{32}^{mul} и τ_T .

Приведенные данные позволяют по-новому подойти к проблеме поиска веществ, повышающих лазерное действие растворов красителей. Как было показано, для уменьшения потерь на триплет-триплетное поглощение, представляется перспективным наряду с тушителями применение подходящих мицеллообразующих добавок, обеспечивающих стабилизацию молекулы красителя и снижение вероятности интеркомбинационной конверсии.

Литература

- [1] *Snavely, B. B., F. P. Shafer*: Phys. Lett **28A**, 728 (1969).
- [2] *Marling, I. B., D. W. Gregg, S. I. Thomas*: IEEE J. Q. Electr. QE – 6, 570 (1970).
- [3] *Смольская, Т. И., А. Н. Рубинов, М. М. Асимов*: Опт. и спектр. **34**, 410 (1973).
- [4] *Pappalardo, R., H. Samelson, A. Lempicki*: IEEE J. Q. Electr. QE – 6, (1970).
- [5] *Marling, I. B., D. W. Gregg, L. Wood*: Appl. Phys. Lett., **17**, 527 (1970).
- [6] *Рубинов, А. Н.*: ЖПС **11**, 435 (1969).
- [7] *Рубинов, А. Н., М. М. Асимов*: «Квантовая электроника» **2**, 8 (1972).

THE EFFECT OF CYCLOOCTATETRAENE ON THE LASER
PROPERTIES OF FLASHLAMP-PUMPED RHODAMINE 6G SOLUTION

A. N. Rubinov, I. Ketskemeti, M. M. Asimov and L. Kozma

A laser method was used for studying the effect of cyclooctatetraene on the laser properties of rhodamine 6G solution. The improvement of the laser properties was shown to be connected with a decrease of intersystem crossing rate after introducing cyclooctatetraene into ethanol.

LIST OF PARTICIPANTS

Abakumov, G. A. NIFHI Moscow, USSR
 Arsoba, W. Inst. Phys. Szczecin, Poland
 Baczynski, A. Inst. Phys. Copernicus Univ. Torun, Poland
 Bálint E. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Bauer, R. K. Inst. Phys. Copernicus Univ. Torun, Poland
 Baumann, D. Inst. Phys. Techn. Univ. Poznan, Poland
 Bojarski, C. Inst. Phys. Techn. Univ. Gdansk, Poland
 Bor, Zs. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Böddi, B. ELTE Inst. Plant Physiology, Budapest, Hungary
 Cherkasov, A. S. State Opt. Inst. Leningrad, USSR
 Csernai, K. Ped. High School, Dep. Phys. and Chem. Subotica, Yugoslavia
 Dombi, J. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Faludi-Dániel, A. Biol. Res. Center HAS Szeged, Hungary
 Farkas, É. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Frackowiak, D. Inst. Phys. Techn. Univ. Poznan, Poland
 Galanin, M. D. Inst. Phys. Acad. Sci. Moscow, USSR
 Garab, Gy. I. Biol. Res. Center HAS Szeged, Hungary
 Gáti, L. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Govindjee Univ. Illinois, Dep. Physiology and Biophys. Urbana, U.S.A.
 Grzywacz, J. Inst. Phys. Univ. Gdansk, Poland
 Gurinovich, G. P. Inst. Phys. Acad. Sci. Minsk. USSR
 Hafner, F. Inst. Phys. Chem. Univ. Stuttgart, GFR
 Hauser, M. Inst. Phys. Chem. Univ. Stuttgart, GFR
 Hevesi, J. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Hibelrt, M. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Janich, I. Inst. Phys. Univ. Novi Sad, Yugoslavia
 Kampowski, J. NARVA Incandescent Lamps Works, Berlin, GDR
 Ketskeméty, I. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Klein, K. Inst. Phys. Chem. Univ. Stuttgart, GFR
 Kovács, I. BME Inst. Atomphys. Budapest, Hungary
 Kozma, L. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Krasinski, J. Inst. Exp. Phys. Univ. Warsaw, Poland
 Krasnovski, A. A. State Univ. Dep. Biology, Moscow, USSR
 Kušba, J. Inst. Phys. Tech. Univ. Gdansk, Poland
 Lang, J. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Láng, F. ELTE Inst. Plant Physiology, Budapest, Hungary
 Láng, L. BME Inst. Atomphys. Budapest, Hungary
 Lehóczki, E. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Leupold, D. Central Inst. Optics and Spectroscopy, Berlin, GDR
 Maróti, P. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Marszalek, T. Inst. Phys. Copernicus Univ. Torun, Poland
 Misk, J. Inst. Radiotechn. Prague, Czechoslovakia
 Molnár, M. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Mory, S. Central Inst. Optics and Spectroscopy, Berlin GDR
 Németh, B. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Pintér, F. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Polacka, B. Inst. Phys. Univ. Gdansk, Poland
 Polacki, Z. Inst. Phys. Techn. Univ. Gdansk, Poland
 Rácz, B. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Ringler, A. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Ristich, P. Inst. Phys. Univ. Novi Sad, Yugoslavia
 Rudik, K. I. Inst. Techn. Minsk, USSR
 Shilov, V. B. State Opt. Inst. Leningrad, USSR
 Sárvári, E. ELTE Inst. Plant Physiology, Budapest, Hungary
 Szalay, L. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Tombácz, E. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Várkonyi, Z. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary
 Vize, L. JATE Inst. Exp. Phys. Szeged, Hungary
 Vozáry, E. JATE Inst. Biophys. Szeged, Hungary

INDEX

<i>C. Bojarski</i> : Migration of the Excitation Energy in Luminescent Media	11
<i>M. Hauser, R. Frey, U. K. A. Klein and U. Gösele</i> : Time Dependence of Long-Range Energy Transfer	21
<i>D. Leupold, S. Mory and P. Hoffmann</i> : Nonlinear Absorption of Chlorophyll-a	33
<i>Ж. Бор</i> : Особенности генерации и сверхлюминесценции в лазерах на органических красителях при возбуждении мощным азотным лазером	37
<i>A. Baczynski, A. Kossakowski and T. Marszałek</i> : Dye laser as a Six-Level System	43
<i>Govindjee</i> : Chlorophyll-a Fluorescence as a Probe for Locating the Site of Bicarbonate Action in Photosystem II of Photosynthesis	49
<i>В. Б. Шилов</i> : Исследование пикосекундных релаксационных процессов при помощи наносекундных импульсов	61
<i>Л. Визе, Ф. Пинтер и Л. Гати</i> : О расхождении излучения импульсного лазера на красителе с накачкой импульсными лампами	65
<i>Г. А. Абакумов, С. А. Воробьев, Л. С. Подольская, Б. И. Поляков, А. П. Симонов и В. В. Фадеев</i> : Наведенное поглощение накачки, порог генерации и кпд лазеров на растовах органических соединений	71
<i>Л. Г. Пикулик, К. И. Рудик и А. И. Максимов</i> : Исследование поляризации стимулированного излучения растворов сложных молекул	77
<i>М. Д. Галанин</i> : Диффузия экситонов и перенос энергии к молекулам примеси	83
<i>U. Gösele, U. K. A. Klein and M. Hauser</i> : Long-Range Transfer Energy in Systems of Different Dimensions	89
<i>C. Bojarski, A. Bujko, R. Bujko and R. Twardowski</i> : Anti-Stokes Fluorescence in Rhodamine Solutions	93
<i>З. Поляцки и И. Адамска</i> : Исследование переноса энергии возбуждения в процессе полимеризации растворителя	101
<i>R. K. Bauer and H. Cherek</i> : Dependence of the Before-Relaxation Energy Transfer in Mixed Solutions of Dyes on the Overlap of Their Absorption Spectra	105
<i>I. Janich, P. Ristich and J. Czajko</i> : On the Explanation of the Appearance of Two Fluorescence Bands of the Benzimidazole Cation	111
<i>Л. Козма и Б. Поляцка</i> : Фосфоресценция α NPO в полистироле при 77 °K	117
<i>E. Bálint J. Hevesi and I. Vass</i> : Degree of Polarization in Dye-Detergent Model Systems	123
<i>S. Chernisheva, L. A. Mustárdy, Gy. I. Garab and A. Faludi-Dániel</i> : The Effect of Sodium Ions on the Low Temperature Fluorescence Spectra and Ultrastructure of the Granum Membrane	129
<i>Gy. I. Garab and J. Breton</i> : Low Temperature Fluorescence Polarization of Oriented Spinach Chloroplasts	135
<i>B. Böddi, J. Soós and F. Láng</i> : Spectral Properties of Protochlorophyll in Model System	141
<i>А. А. Красновский мл.</i> : Люминесцентный анализ триплтных состояний хлорофиллов ..	147
<i>P. Maróti, A. Ringler, L. Vize and L. Szalay</i> : The Effect of Time-Dependent Coherence of Excitation on the Primary Processes of Photosynthesis	155
<i>Э. Лехоцки и Л. Салаи</i> : Передача энергии возбуждения с мономеров на димеры хлорофиллов	161
<i>К. И. Рудик, Л. Г. Пикулик, Л. П. Сенкевич и А. И. Максимов</i> : Исследование светового тушения спонтанного и стимулированного излучения растворов сложных молекул	165
<i>B. Rácz</i> : Investigation of Spectral Narrowing of Nitrogen Laser Pumped Dye Lasers	171
<i>К. Чернаи, Б. Рау, Л. Козма и Ж. Бор</i> : Исследование генерации органических красителей, потушенных посторонними веществами	175
<i>В. Маевски и Е. Красински</i> : Стимулированная эмиссия в синее-фиолетовой части спектра красителей растворимых в спиртах	179
<i>D. Frackowiak, D. Bauman, H. Manikowski and T. Martynski</i> : Spectral Properties of Chlorophyll-a in Liquid Crystal	183
<i>J. Kušba</i> : On Determination of Non-Radiative Excitation Energy Transfer Parameters in Three-Component Solutions	189
<i>J. Grzywacz, J. Widuchowska and A. Regosz</i> : Fluorescence of the Tetracycline-Calcium-Sodium Barbitol Complex	195
<i>А. Н. Рубинов, И. Кеचेменти, М. М. Асимов и Л. Козма</i> : Механизм действия цоклооктатетраена на лазерные свойства раствора родамина 6Ж при ламповом возбуждении	199

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1028—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 3—4,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 1—2,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 3—4,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 1—2,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 3,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 4,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 1—2,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 3,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 4,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXI,	Fasc. 1—2,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXI,	Fasc. 3—4,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXII,	Fasc. 1—4,	1976.

Felelős kiadó: Dr. Fejes Pál
Készült monószedéssel, íve: magasnyomással, 17,25 A5 ív terjedelemben,
az MSZ 5601—59 és 5602—55 szabvány szerint.

Példányszám: 480

77-430 Szegedi Nyomda — Felelős vezető: Dobó József igazgató